


UNIVERSITY OF ILLINOIS
AT CHICAGO

801 S. MORGAN
CHICAGO, IL 60607



Digitized by the Internet Archive
in 2025

QD

1

A716

ser. 9

V. 1-

PER

8

ANNALES
DE CHIMIE

NEUVIÈME SÉRIE
DES « ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE »

ANNALES DE CHIMIE

PAR MM.

A. HALLER, CH. MOUREU

TOME I

PARIS
MASSON ET C^{IE}, ÉDITEURS
Boulevard Saint-Germain, 120

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie},
Quai des Grands-Augustins, 55

Reprinted with the permission of the original publishers

JOHNSON REPRINT CORPORATION

111 Fifth Avenue

New York 3, New York

Johnson Reprint Company Limited

Berkeley Square House

London, W. 1.

DE CHIMIE

First reprinting, 1963, Johnson Reprint Corporation

TABLE DES MATIÈRES.

TOME I (9^e SÉRIE).

	Pages.
Synthèses au moyen de l'amidure de sodium; par MM. A. HALLER et Édouard BAUER.....	5
Recherches sur les azotites; par M. Marcel OSWALD.....	32
Thermochimie des composés acétyléniques; par MM. Charles MOUREU et Émile ANDRÉ.....	113
Hydrogénations catalytiques en présence de noir de platine. Transformation en alcools des aldéhydes et des cétones; par M. G. VAVON.....	144
Recherches sur la formation de l'acide dithionique lors de la préparation des sulfites cuivreux; par M. Henry BAUBIGNY.....	201
Action du trichlorure d'arsenic sur les bases aromatiques monoalcoylées et sur les éthers des phényl alcoylglycines; par M. Karl ÖCHSLIN.....	239
Dérivés de la phénylisoxazolone; par M. A. MEYER.....	252
Dérivés de la phénylisoxazolone (<i>suite</i>); par M. A. MEYER..	289
Étude sur les sulfites doubles alcalins et de mercure; par M. HENRY BAUBIGNY.....	332
Action de l'amidure de sodium sur quelques dicétones; par M. EDOUARD BAUER.....	342
Action de l'amidure de sodium sur quelques dicétones (<i>suite</i>); par M. EDOUARD BAUER.....	377
Étude des α -benzoylcyclo-pentanone et hexanone: par M. EDOUARD BAUER.....	393

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
Sur le coefficient critique et le poids moléculaire des corps au point critique; par M. BOUTARIC.....	437
Essais de caractérisation calorimétrique des hydrates d'ammo- nium. Mélanges de monoéthylamine et d'eau; par MM. E. BAUD, L. GAY et L. DUCELLIEZ... ..,.....	461
Sur l'emploi des métaux-ammoniums en Chimie organique; par M. E. CHABLAY.....	469
Synthèse de polypeptides par action de la glycérine sur le gly- cocolle; par M. L.-C. MAILLARD.....	519
Table des Matières du Tome I de la 9 ^e série.....	579

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME I
DE LA 9^e SÉRIE.

ANNALES DE CHIMIE.

SYNTHÈSES AU MOYEN DE L'AMIDURE DE SODIUM

(TROISIÈME MÉMOIRE);

PAR MM. A. HALLER ET EDOUARD BAUER.

PRÉPARATION DES AMIDES ET DES ACIDES TRIALCOYLACÉTIQUES.

Dans un Mémoire publié en 1908 ⁽¹⁾ nous avons montré que les cétones aromatiques du type de la benzophénone se scindent, dans certaines conditions, en carbures benzéniques et benzamides, quand on les chauffe, au sein du benzène, avec de l'amidure de sodium.

Nous avons, d'autre part, fait paraître, dans les *Annales de Chimie et de Physique* ⁽²⁾, l'ensemble de nos recherches sur l'alcoylation des cétones aliphatiques et des cétones mixtes, du type de l'acétophénone, et montré qu'on peut méthodiquement obtenir des *hexaalcoylacétones* et des *trialcoylacétophénones* :

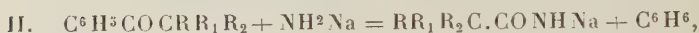
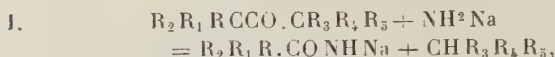


Dans les deux catégories de cétones ainsi préparées, on remarque qu'aucun des deux atomes de carbone unis au groupement fonctionnel cétonique ne porte d'hydrogène et que ces molécules sont, dans une certaine mesure, comparables à la benzophénone.

(¹) A. HALLER et ED. BAUER, *Comptes rendus Acad. Sc.*, t. CXLVII, p. 824; *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. XVI, p. 145.

(²) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. XXVIII, p. 375, et t. XXIX, p. 313.

Il était donc à supposer que ces cétones arborescentes se comporteraient vis-à-vis de l'amidure de sodium comme cette dernière cétone et se scinderaient, les premières, en amides des acides trialcoylacétiques et trialcoylméthanes, et les secondes soit en les mêmes amides et benzène, soit en benzamide et trialcoylméthanes :



L'expérience a montré que, si la réaction figurée en I se réalise avec quelques *hexaalcoylacétones*, elle n'est toutefois pas générale et ne se produit point avec des molécules trop lourdes ou trop complexes.

Des deux autres, c'est la réaction II qui s'accomplit généralement, bien qu'elle soit quelquefois accompagnée, dans une faible mesure il est vrai, de la réaction III.

La facilité avec laquelle on peut préparer, avec des rendements presque quantitatifs, les cétones les plus ramifiées en partant de l'acétophénone et de ses congénères, et la netteté du dédoublement qui s'opère sous l'influence de l'amidure de sodium, nous permettent maintenant d'obtenir avec certitude l'acide pivalique et ses homologues les plus complexes.

PREMIÈRE PARTIE.

Dédoublement des trialcoylacétophénones sous l'influence de l'amidure de sodium.

PRÉPARATION DES AMIDES ET DES ACIDES TRIALCOYLACÉTIQUES.

Quelle que soit la cétone à dédoubler par l'amidure, la réaction s'effectue toujours au sein de dissolvants neutres et ceux qui ont été employés de préférence sont le benzène, le toluène ou le xylène. Suivant la résistance

qu'offre la cétone à la scission, on se sert du premier de ces carbures ou de ses homologues qui bouillent à une température plus élevée.

L'opération est généralement conduite de la façon suivante. Dans un ballon, muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit une molécule de cétone à dédoubler dissoute dans 4 ou 5 fois son volume de carbure bien sec. Cette solution est additionnée de 1^{mol},5 d'amidure de sodium finement pulvérisé, et le tout est chauffé à l'ébullition pendant 4 à 5 heures. Si le milieu est maintenu à l'abri de l'humidité, le liquide prend souvent, au bout de ce temps, une couleur brunâtre, tandis que le volume de l'amidure diminue notablement. On détache ensuite le ballon du réfrigérant et, tout en l'agitant constamment, on y introduit goutte à goutte de l'eau, en ayant soin, après chaque addition, d'attendre que la réaction soit calmée. Il arrive souvent que l'introduction des premières gouttes d'eau détermine la formation d'un précipité et que tout le liquide se prenne en masse. Dans d'autres cas, ce précipité ne se produit que passagèrement et disparaît quand on ajoute une nouvelle quantité d'eau pour amener la décomposition totale de l'amidure en excès.

Séparée par décantation, la solution benzénique est ensuite lavée à l'eau, desséchée et distillée. Après élimination du benzène ou de ses homologues, on obtient un résidu qui est constitué par l'amide cherchée. Il suffit, pour la purifier, de la distiller dans le vide ou de la faire cristalliser dans des dissolvants appropriés.

Quand on les fait cristalliser au sein du benzène, ces amides se présentent, en général, sous la forme de feuillets nacrés, se sublimant facilement bien avant de fondre. Leur solubilité dans le benzène est très faible, pour les premiers termes, et augmente pour les termes supérieurs, alors qu'inversement le point de fusion diminue géné-

ralement au fur et à mesure que le poids moléculaire de l'amide augmente.

La plupart de ces dérivés ne sont pas hydrolysés par la potasse, même à l'ébullition. Pour les transformer en acides, nous avons employé avec succès le procédé de Bouveault au nitrite de soude et acide sulfurique, procédé qui n'avait été appliqué, jusqu'à présent, qu'aux amides aromatiques. Le mode opératoire consiste à dissoudre l'amide à saponifier dans de l'acide sulfurique concentré et à ajouter à la solution, maintenue à 0° , la quantité moléculaire d'azotite de soude dissoute dans le plus petit volume possible d'eau. L'addition se fait au moyen d'un entonnoir à robinet, dont le tube d'écoulement plonge au sein de l'acide, en ayant soin d'agiter constamment et d'éviter que la température du mélange ne s'élève au-dessus de 4° à 5° . La solution pâteuse est ensuite chauffée au bain-marie vers 50° à 60° ; l'azote se dégage et l'on dilue avec de l'eau. La solution est agitée avec de l'éther pour enlever l'acide formé, et la liqueur étherée est neutralisée par un mélange de soude caustique et de carbonate pour redissoudre l'acide organique. On décante et l'on sursature de nouveau la liqueur alcaline par de l'acide sulfurique, afin de remettre l'acide en liberté. Celui-ci est enlevé au moyen de l'éther et finalement purifié par distillation.

Dans la décomposition de l'amide, on peut aussi employer, au lieu de nitrite de soude et d'acide sulfurique, du sulfate de nitrosyle. Dans ce cas il n'est pas besoin de refroidir la solution sulfurique. Il convient même de chauffer légèrement au bain-marie pour favoriser la dissolution du sulfate de nitrosyle. Quand le liquide est homogène, on ajoute un peu d'eau et l'on observe le dégagement d'azote. Pour isoler et purifier l'acide, on procède comme il vient d'être exposé plus haut.

Les acides trialcylacétiques sont en général des liquides

mobiles dont l'odeur, à part celle des premiers termes, ne rappelle que très peu l'odeur des acides gras. Sauf l'acide pivalique, ils sont peu solubles dans l'eau et distillent sans décomposition à la pression ordinaire.

Amide pivalique $(CH^3)^3.C.CONH^2$. — Cette amide a été préparée par dédoublement de la *triméthylacétophénone* en milieu benzénique et en milieu xylénique. La réaction s'effectue normalement dans l'un et l'autre cas et l'on obtient, après addition de quelques gouttes d'eau, des paillettes cristallines peu solubles dans le benzène froid mais solubles dans le benzène bouillant, et insolubles dans le xylène. Après l'avoir fait cristalliser dans le premier de ces carbures ou dans l'alcool, l'amide se présente sous la forme de feuillets nacrés fondant nettement à 155° - 156° ⁽¹⁾. Le rendement est pour ainsi dire quantitatif, et c'est à peine s'il se forme des traces d'acide benzoïque.

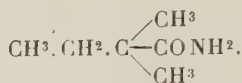
L'essai au sein du xylène a été fait afin d'isoler le benzène formé au cours du dédoublement. Dans ce but, on a pris du métaxylène pur et distillant à 131° . Après la réaction de l'amidure de sodium et séparation de l'amide pivalique, on a rectifié avec soin le carbure et séparé une quantité de benzène représentant environ 70 pour 100 du poids de carbure que devait fournir la triméthylacétophénone mise en réaction. Ce benzène a été caractérisé par son point d'ébullition et son point de fusion.

La scission de la triméthylacétophénone et de toutes les trialcoylacétophénones se fait donc bien suivant l'équation



⁽¹⁾ Franchimont et Klobbie donnent comme point de fusion de cette amide 153° - 154° (*Recueil des Trav. chim. des P.-B.*, t. VI, p. 238).

Diméthyl-2.2-butanoylamide ou amide de l'acide diméthyléthylacétique

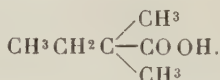


Cette amide prend naissance dans les mêmes conditions que son homologue inférieur, en faisant agir de l'amidure de sodium sur une solution benzénique de la *diméthyléthylacétophénone*. La réaction se passe normalement et les rendements sont quantitatifs. Cristallisée au sein du benzène bouillant, l'amide se présente sous la forme de feuillets nacrés fondant à 103°-104°.

Analyse. — Substance, 0^g,1616; CO², 0^g,3688; H²O, 0^g,1579.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ⁶ H ¹³ ON.
C	62,3	62,6
H	10,9	11,3

Acide diméthyl-2.2-butanoïque ou diméthyléthylacétique



Préparé par saponification de son amide suivant les conditions indiquées au commencement de ce Chapitre, ce composé constitue une huile à odeur d'acide gras et distillant à 184°-185°, à la pression ordinaire.

Analyse. — Substance, 0^g,1307; CO², 0^g,2967; H²O, 0^g,1253.

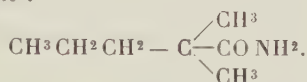
	Trouvé. pour 100.	Calculé pour C ⁶ H ¹² O ² .
C	61,92	62,07
H	10,6	10,4

Cet acide avait déjà été décrit par différents auteurs, notamment par Wischnegradsky (1) qui lui assigne le

(1) *Ann. der Chim.*, t. CLXXIV, 1874, p. 57.

point d'ébullition de 187°, par Lavinowitsch (1), par Anschutz et Rauff (2) pour lesquels il bout à 186° et enfin par Bouveault (3). Mais tous ces savants l'obtinrent par d'autres procédés qui rentrent dans le cadre des méthodes connues.

Diméthyl-2.2-pentanoylamide ou amide de l'acide diméthylpropylacétique :



Obtenue par la scission, dans les conditions normales, de la *diméthylpropylacétophénone*, cette amide est beaucoup plus soluble dans la benzine que son homologue inférieur et constitue des écailles nacrées fondant sur le mercure à 95°-96°.

Analyse. — Substance, 0^g,1957; CO², 0,4669; H²O, 0^g,2070.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁷ H ¹⁵ ON.
C	65,12	65,11
H	11,75	11,62

L'acide diméthyl-2.2-pentanoïque ou diméthylpropylacétique provenant de l'hydrolyse de l'amide est un liquide mobile à odeur particulière, ne rappelant que vaguement celle des acides gras, et distillant à 101°-102° sous 11^{mm} et à 199°-200° à la pression ordinaire.

Analyse. — Substance, 0^g,1332; CO², 0^g,3160; H²O, 0^g,1267.

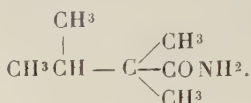
	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ⁷ H ¹⁴ O ² .
C	64,70	64,62
H	10,64	10,77

(1) *Ibid.*, t. CLXXV, 1877, p. 128.

(2) *Ibid.*, t. CCCXXVII, 1903, p. 209.

(3) *Comptes rendus Acad. Sc.*, t. CXXXVIII, 1904, p. 1108.

Triméthyl-2.2.3-butanoylamide ou amide de l'acide diméthylisopropylacétique



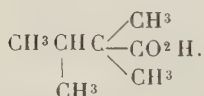
Pour déterminer la scission de la *diméthylisopropylacétophénone* par l'amidure, il est nécessaire de chauffer le mélange, en milieu benzénique, pendant 6 à 8 heures.

L'amide cristallise, au sein du benzène, en paillettes nacrées, peu solubles dans l'éther de pétrole et fondant à 133°-134°.

Analyse. — Substance, 0^g, 1773; CO², 0^g, 4222; H²O, 0^g, 1867.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ⁷ H ¹⁵ ON.
C.....	64,94	65,11
H.....	11,70	11,62

Acide triméthyl-2.2.3-butanoïque ou diméthylisopropylacétique

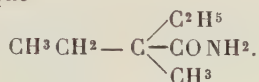


Obtenu avec un rendement quantitatif en traitant l'amide par de l'acide azoteux dans les conditions indiquées, cet acide constitue un liquide passant à 104°-105° sous 13^{mm} et se prenant, par le refroidissement, en une masse cristalline fondant à 50°. Ses solutions dans l'éther de pétrole l'abandonne à 0° en cristaux rappelant ceux du camphre.

Analyse. — Substance, 0^g, 1614; CO², 0^g, 3798; H²O, 0^g, 1575.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ⁷ H ¹⁴ O ² .
C.....	64,18	64,62
H.....	10,84	10,77

Méthyl-2-éthyl-2-pentanoylamide ou amide de l'acide méthyl-diéthylacétique

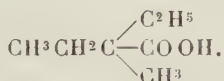


Ce produit de dédoublement de la méthyl-diéthylacétophénone par l'amidure de sodium cristallise, par refroidissement de sa solution dans le benzène, en feuillets blancs fondant à 78°-79°.

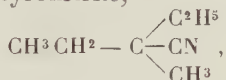
Analyse. — Substance, 0^g, 2063; CO², 0^g, 4910; H²O, 0^g, 218.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ⁷ H ¹⁵ ON.
C	64,96	65,11
H	11,74	11,62

Acide méthyl-2-éthyl-2-butanoïque ou méthyl-diéthylacétique



Déjà obtenu par Schdanoff (1) par saponification du méthyl-2-éthyl-2-butyronitrile,



cet acide est aussi un produit d'hydrolyse de l'amide qui vient d'être décrite.

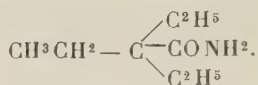
Liquide à odeur agréable rappelant celle des éthers des acides gras. Il distille à 203°-204° à la pression ordinaire. Schdanoff donne le point d'ébullition 207°-208.

Analyse. — Substance, 0^g, 1800; CO², 0^g, 4240; H²O, 0^g, 1791.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ⁷ H ¹⁴ O ² .
C	64,24	64,62
H	11,04	10,77

(1) SCHDANOFF, *Ann. der Chem.*, t. CLXXXV, 1877, p. 120.

Diéthyl-2.2-butanoylamide ou amide de l'acide triéthyl-acétique



Produite par le dédoublement de la *triéthylacétophénone*, cette amide cristallise dans l'alcool en aiguilles fondant à 108° et distillant à 148°-149° sous 20^{mm}.

Analyse. — Substance, 0^g, 2286; CO², 0^g, 5654; H²O, 0^g, 2462.

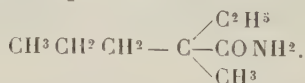
	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ⁸ H ¹⁷ ON.
C	67,4	67,19
H	11,9	11,9

Acide diéthyl-2.2-butanoïque ou acide triéthylacétique.
— Préparé comme ses analogues en partant de l'amide, cet acide distille à 119°, sous 14^{mm} et à 220°-222°, à la pression ordinaire, en donnant un liquide qui se prend rapidement en une masse cristalline fondant à 39°,5.

Analyse. — Substance, 0^g, 1210; CO², 0^g, 2955; H²O, 0^g, 1190.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ⁸ H ¹⁶ O ² .
C	66,6	66,66
H	10,9	11,1

Méthyl-2-éthyl-2-pentanoylamide ou amide de l'acide méthyléthylpropylacétique



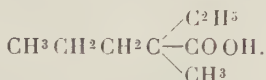
Cette amide a été obtenue en dédoublant, au moyen de l'amidure de sodium, deux échantillons de *méthyl-éthylpropylacétophénone* préparés par les deux voies indiquées dans notre Mémoire des *Annales de Chimie et de*

Physique ⁽¹⁾. Les amides isolées se sont montrées identiques. Toutes deux distillent à 134°-135°, sous 12^{mm}, en fournissant un liquide se prenant rapidement en masse. Elles sont très solubles dans l'alcool, l'éther, l'éther de pétrole, le benzène, le toluène. Pour les obtenir, à l'état cristallisé, on est obligé de refroidir à 0° leur solution dans le toluène d'où elles se déposent en fines aiguilles fondant à 42°-43°.

Analyse. — Substance, 0^g, 2079; CO², 0^g, 5136; H²O, 0^g, 2229.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ⁸ H ¹⁷ ON.
C.....	67,31	67,13
H.....	11,91	11,9

Acide méthyl-2-éthyl-2-pentanoïque ou méthyléthyl-n-propylacétique

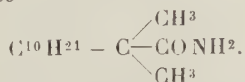


Cet acide, de constitution asymétrique, préparé selon les conditions maintes fois signalées, constitue un liquide distillant de 215° à 220° sous la pression ordinaire.

Analyse. — Substance, 0^g, 2049; CO², 0^g, 5020; H²O, 0^g, 2071.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ⁸ H ¹⁶ O ² .
C.....	66,81	66,7
H.....	11,20	11,10

Diméthyl-2.2-duodécanoylamide ou amide de l'acide 2.2-diméthyllaurique



L. diméthyllaurylbenzène, ou décyl-diméthylacétophénone,

⁽¹⁾ A. HALLER et ED. BAUER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. XXVIII, p. 394.

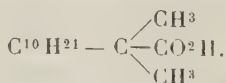
a été préparé pour s'assurer si l'introduction dans l'acétophénone d'un radical aussi lourd que $C^{10}H^{21}$ n'allait pas orienter le dédoublement, au moyen de l'amidure, dans un autre sens que celui observé avec les triacyl-acétophénones que nous venons d'étudier. Or la réaction s'effectue exactement de la même façon, en donnant du benzène et l'amide de l'acide $\alpha\alpha$ -diméthyllaurique.

25^g de cétone sont dissous dans du benzène sec, puis additionnés de 5^g à 6^g d'amidure de sodium toujours finement pulvérisé. Le mélange est chauffé au réfrigérant ascendant pendant 6 à 8 heures, puis décomposé par l'eau. Il se forme alors une mousse abondante provenant probablement de la saponification d'une petite quantité d'amide. On dilue alors le benzène avec de l'éther et l'on décante. La liqueur est distillée pour éliminer l'éther et la majeure partie du carbure et on laisse refroidir le liquide restant. L'amide ne tarde pas à cristalliser sous la forme d'écailles nacrées, onctueuses au toucher, très légères et fondant à 95°-96°. Les eaux mères benzéniques, soumises à la distillation, ont laissé un peu de diméthyllaurylbenzène non atteint par l'amidure.

Analyse de l'amide. — Substance, 0^g,1351; CO², 0^g,3655; H²O, 0^g,1535.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹⁴ H ²⁹ ON.
C.....	73,8	74,01
H.....	12,6	12,78

Acide diméthyl-2.2-duodécanoïque ou 2.2-diméthyllaurique

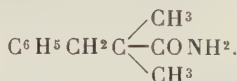


Traitée par de l'acide sulfurique et du nitrite de soude, l'amide est totalement convertie en acide. Celui-ci constitue un liquide distillant à 184° sous 12^{mm} et se prenant par refroidissement en une masse cristalline fondant à 27°.

Analyse. — Substance, 0^g,1648; CO², 0^g,4440; H²O, 0^g,1892.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹⁴ H ²⁸ O ² .
C.....	73,5	73,7
H.....	12,75	12,3

Phényl-3-diméthyl-2.2-propanoylamide ou amide de l'acide αx-diméthylhydrocinnamique ou acide benzyldiméthylacétique



Conduite comme les autres opérations similaires, la scission de la *benzyldiméthylacétophénone* (provenant de la diméthylation de la *benzylacétophénone*) par l'amidure, au sein du benzène, a donné lieu aux observations suivantes : l'amidure se dissout partiellement et la solution prend une coloration rouge foncé, surtout si l'on chauffe trop longtemps. Au bout de 3 heures d'ébullition, on traite par un peu d'eau, en agitant. On remarque alors un fort dégagement d'ammoniac, tandis que le contenu du ballon se prend brusquement en masse pour se liquéfier par une nouvelle addition d'eau. On décante la solution benzénique (1) et l'on distille le carbure.

Le résidu ne tarde pas à se solidifier. Pour avoir des cristaux blancs et purs, on redissout dans un peu de benzène et l'on additionne la solution d'éther de pétrole. La benzyldiméthylacétamide ne tarde pas à cristalliser sous la forme de fines aiguilles fondant à 62°-63°.

La même amide a été obtenue en décomposant, dans les mêmes conditions, une benzyldiméthylacétophénone (bouillant à 182°-186° sous 11^{mm}-12^{mm}), qui avait été préparée en benzylant de la diméthylacétophénone.

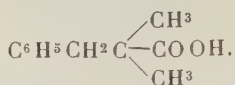
(1) L'eau alcaline contient toujours un peu d'acide benzoïque, ce qui prouve que le dédoublement se fait partiellement en benzamide et isopropylbenzène.

Les deux produits se sont montrés identiques :

Analyse. — Substance, 0^g, 1700; CO², 0^g, 4631; H²O, 0^g, 1300.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹¹ H ¹⁵ ON.
C.....	74,30	74,56
H.....	8,40	8,4

Acide phényl-3-diméthyl-2.2-propanoïque ou αα-diméthylhydrocinnamique ou benzyldiméthylacétique



La transformation de la benzyldiméthylacétamide en acide se fait au moyen de l'acide sulfurique et de l'azotite de sodium. L'addition du nitrite à la solution sulfurique, maintenue à 0°, donne lieu à une coloration rouge qui disparaît vers la fin de la réaction. On chauffe ensuite le mélange à 50°-60° en ajoutant un peu d'eau. Il se dégage de l'azote et des vapeurs nitreuses. On étend d'eau et l'acide est finalement extrait suivant la méthode ordinaire. Il n'est toutefois pas pur. En effet, la solution étherée, après avoir été évaporée, laisse un résidu qui, distillé dans le vide, donne une première portion passant de 170° à 185° sous 20^{mm}; puis une seconde qui passe de 220° à 230°. Cette dernière ne tarde pas à cristalliser.

Après un nouveau fractionnement, la première portion donne un produit qui distille à 173°, sous 18^{mm}, en se prenant en une masse cristalline fondant à 57°. Comme le montre l'analyse, ce produit est constitué par de l'acide *benzyldiméthylacétique*.

Analyse. — Substance, 0^g, 1879; CO², 0^g, 5100; H²O, 0^g, 1330.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹¹ H ¹⁴ O ² .
C.....	74,02	74,15
H.....	7,86	7,86

La *deuxième portion*, distillant de 220° à 230°, a été purifiée par cristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. On en retire environ un tiers d'acide benzyldiméthylacétique et le reste est formé de cristaux jaunes fondant à 134°, peu solubles dans l'éther de pétrole et dont la composition correspond à celle d'un acide nitrobenzyldiméthylacétique.

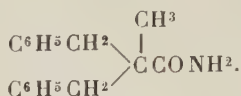
Analyse.

	I.	II.
Substance.....	0,1752	0,2080
CO ²	0,3735	0,4517
H ² O	0,0914	0,1110
	Trouvé pour 100	
	Calculé	
	I.	II.
	C ¹¹ H ¹³ O ⁴ N.	
C.....	58,3	59,2
H.....	5,8	5,93

Quelles que fussent les conditions dans lesquelles nous opérâmes cette saponification en milieu sulfurique, nous n'avons pu éviter la formation du dérivé nitré. L'emploi du sulfate de nitrosyle ne donna pas de meilleurs résultats.

Nous avons mieux réussi en dissolvant l'amide dans de l'acide chlorhydrique concentré et en faisant couler lentement dans cette solution, maintenue entre 0° et 10°, la quantité moléculaire d'azotite de soude. La masse ne tarde pas à dégager de l'azote. On reprend par l'eau et l'on isole l'acide à la manière habituelle. On l'obtient fondant nettement à 57°, avec un rendement de 75 pour 100, le reste se trouvant être de l'amide non décomposée ⁽¹⁾.

(¹) L'acide benzyldiméthylacétique n'a pas encore été décrit, mais Hodgkinson (*Ann. der Chem.*, t. CCI, p. 271), en faisant agir du sodium sur l'isobutyrate de benzyle, a obtenu un corps qu'il considère comme du benzyldiméthylacétate de benzyle, bien que l'auteur n'ait pas réussi à saponifier cet éther en alcool benzylique et acide. Les alcalis ont

Amide dibenzylméthylacétique

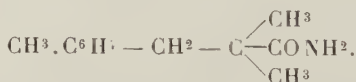
Pour obtenir cette amide; il a fallu opérer le dédoublement de la dibenzylméthylacétophénone au sein du toluène. Après traitement par de l'eau et évaporation partielle du carbure, on recueille, après addition d'éther de pétrole au résidu, de fines aiguilles qui, purifiées et recristallisées dans l'alcool, fondent à 149°.

Analyse. — Substance, 0^g,1750, CO², 0^g,5155; H²O, 0^g,120.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁹ ON.
C	80,33	80,63
H	7,61	7,51

Des essais, tentés pour obtenir l'acide, n'ont donné aucun résultat jusqu'à présent. La diazotation en milieu chlorhydrique est impossible par suite de l'insolubilité de l'amide dans cet acide.

o-Tolyl-3-diméthyl-2.2-propanoylamide ou amide de l'acide o-méthobenzyl-diméthylacétique



La scission de l'*o*-méthobenzyl-diméthylacétophénone avec l'amidure a été faite au sein du benzène. Après évaporation du carbure, il reste un liquide visqueux distillant de 188° à 192° et qui ne tarde pas à cristalliser.

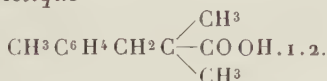
décomposé ce corps en toluène, acides benzoïque et isobutyrique. Pour un éther benzylique de l'acide diméthylbenzylacétique, ce composé aurait un point d'ébullition très bas, puisqu'il distille à 280° à la pression ordinaire, alors que l'acide bout à 173° sous 18^{mm}.

Par purification de l'amide dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, on l'obtient sous la forme de paillettes fondant à 62°-63°.

Analyse. — Substance, 0^g, 2060; CO², 0^g, 5702; H²O, 0^g, 1651.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹² H ¹⁷ ON.
C.....	75,48	75,38
H.....	8,90	8,90

Acide o-tolyl-3-diméthyl-2.2-propanoïque ou acide o-méthobenzyl-3-diméthylacétique



La transformation de l'amide en acide a été effectuée en ajoutant la solution saturée d'azotite de soude à l'amide dissoute à 0° dans l'acide chlorhydrique concentré. On porte ensuite le mélange à 50° jusqu'à cessation du dégagement d'azote et l'acide est extrait à l'éther et purifié à la manière habituelle.

L'élimination de l'éther laisse une huile distillant à 180°-181° sous 16^{mm} et qui se solidifie à la longue en une masse fondant à 48°.

Analyse. — Substance, 0^g, 2131; CO², 0^g, 5822; H²O, 0^g, 1547.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹² H ¹⁶ O ² .
C.....	75,16	75,00
H.....	8,03	8,33

m-Tolyl-3-diméthyl-2.2-propanoylamide ou amide de l'acide m-méthobenzyl-3-diméthylacétique. — Préparé comme l'isomère ortho, ce composé cristallise dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole en aiguilles fusibles à 45°-47°, solubles dans l'éther, l'alcool et le benzène, et insolubles dans l'éther de pétrole.

Analyse. — Substance, 0^g,1821; CO², 0^g,5045; H²O, 0^g,1498.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹² H ¹¹ ON.
C	75,55	75,38
H	9,13	8,90

Acide m-tolyl-3-diméthyl-2.2-propanoïque ou acide m-méthobenzyl-3-diméthyl-2.2-propanoïque. — Le passage de l'amide à l'acide se fait suivant la méthode ordinaire. On obtient un produit liquide passant à 178° sous 16^{mm} et qui n'a pas cristallisé.

Analyse. — Substance, 0^g,1877; CO², 0^g,5136; H²O, 0^g,1385.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹² H ¹⁶ O ² .
C	74,63	75,00
H	8,25	8,33

p-Tolyl-3-diméthyl-2.2-propanoïlamide ou amide de l'acide p-méthobenzyl-3-diméthyl-2.2-propanoïque. — Fines aiguilles solubles dans l'éther, le benzène et l'alcool, insolubles dans l'éther de pétrole. Point de fusion 85°-86°.

Analyse. — Substance, 0^g,2186; CO², 0^g,6014; H²O, 0^g,1769.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹² H ¹¹ ON.
C	75,03	75,38
H	8,98	8,90

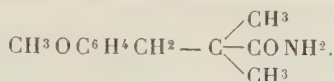
Acide p-tolyl-3-diméthyl-2.2-propanoïque. — L'hydrolyse de l'amide fournit un acide distillant à 180° sous 16^{mm} et ne tardant pas à cristalliser.

Les cristaux fondent à 53°-54°.

Analyse. — Substance, 0^g,1965; CO², 0^g,4398; H²O, 0^g,1486.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹² H ¹⁶ O ² .
C	74,92	75,00
H	8,40	8,33

p-Méthoxyphényl-3-diméthyl-2.2-propanoylamide ou amide de l'acide *p*-méthoxybenzyl-3-diméthylacétique

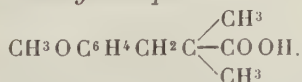


La coupure de la *p*-méthoxybenzyl-3-diméthylacétophénone a été effectuée au sein du benzène. Après décomposition par l'eau et élimination du carbure, on a obtenu un produit passant sensiblement à la même température (218°-225° sous 15^{mm}) que la cétone primitive. Mais, tandis que la cétone est soluble dans l'éther de pétrole, l'amide ne s'y dissout presque pas à froid. Le liquide, abandonné à lui-même, se prend en masse. Suivant qu'on le reprend par l'éther ou l'éther de pétrole, on obtient des cristaux fondant vers 72° ou à 99°-100°. Le produit fondant à 72° se resolidifie immédiatement après sa liquéfaction pour n'entrer en fusion qu'à 99°-100°. Ce dernier, redissous dans l'éther, fournit à nouveau des cristaux fondant à 72° qui, abandonnés sous une cloche à vide avec de l'acide sulfurique, se transforment peu à peu en produit fusible à 99°-100°. Il est probable que l'amide de point de fusion 72° renferme de l'éther de cristallisation.

Analyse des cristaux (F. 99°-100°). — Substance, 0^g,2033; CO₂, 0^g,5968; H₂O, 0^g,1392.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹² H ¹⁷ O ² N.
C	80,46	80,59
H	7,6	7,46

Acide p-méthoxyphényl-3-diméthyl-2.2-propanoïque ou *p*-méthoxybenzyl-3-diméthylacétique



La saponification de l'amide a fourni une huile qui

s'est solidifiée. Le produit, mis à cristalliser au sein de de l'éther de pétrole, se présente sous la forme de petits prismes fondant à 52°-53°.

Analyse du sel d'argent. — Substance, 0^g, 1858; Ag, 0^g, 0645.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹² H ¹⁵ O ³ Ag.
Ag.....	34,70	34,40

DEUXIÈME PARTIE.

Dédoublement des hexaalcoylacétones au moyen de l'amidure de sodium.

MODES DE FORMATION D'AMIDES TRIALCOYLACÉTIQUES ET DE CERTAINS CARBURES ARBORESCENTS.

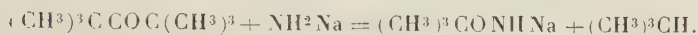
Dans la première Partie de ce travail nous avons montré que toutes les cétones du type trialcoylacétophénone se scindent, pour ainsi dire quantitativement, en carbure benzénique et en amides des acides trialcoylacétiques, quand on les chauffe avec l'amidure de sodium.

Nous avons essayé d'appliquer cette réaction aux hexaalcoylacétones dans le but de nous rendre compte comment s'effectue le dédoublement de ces cétones et si, éventuellement, la scission produite nous fournirait un moyen de préparer non seulement des acides trialcoylacétiques, mais encore des carbures arborescents.

Comme on le verra dans la suite du Mémoire, la réaction est loin d'être aussi générale et aussi nette qu'avec les trialcoylacétophénones, la scission se faisant dans les deux sens pour certaines d'entre ces cétones, tandis que, pour d'autres, elle ne s'effectue pas du tout.

Dédoublement de la pivalone ou hexaméthylacétone. Amide pivalique et triméthylméthane. — En sa qualité de cétone symétrique la pivalone ne peut fournir, en se

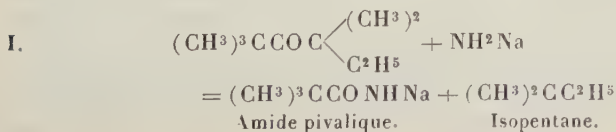
dédoublant par l'amidure, que de l'amide pivalique et du triméthylméthane



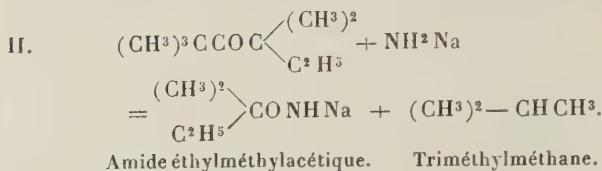
La réaction a été effectuée au sein du benzène. En décomposant par l'eau on a obtenu un gaz brûlant avec une flamme éclairante et ne fixant pas le brome, et la solution benzénique a fourni par refroidissement une abondante cristallisation d'amide pivalique fondant à 155°-156°. Quand on distille le carbure, on obtient encore un peu d'amide, mais pas trace de cétone. Dans la solution alcaline se trouvent également un peu d'amide avec de petites quantités d'acide pivalique provenant de la saponification de cette dernière.

Dédoublement de la pentaméthyléthylacétone ou tétraméthyl-2-2.4.4-hexanone-3. — Traitée dans les mêmes conditions que la pivalone, cette cétone a fourni un gaz combustible indifférent vis-à-vis du brome et un mélange de deux amides fondant de 125° à 130°. A la suite de nombreuses cristallisations fractionnées dans l'éther anhydre, nous sommes arrivés à séparer de l'amide pivalique, moins soluble, de l'amide éthyldiméthylacétique qui reste dans les liquides mères. Nous n'avons toutefois pas réussi à isoler des produits purs, car notre amide pivalique fondait à 150° au lieu de 155°-156° et son homologue montrait le point de fusion 103°-104°, au lieu de 106°-107°, qui est celui de l'amide éthyldiméthylacétique.

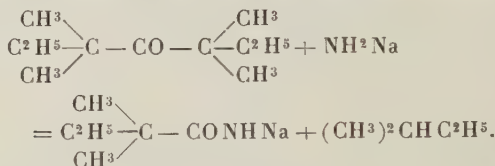
La scission de la pentaméthyléthylacétone se fait donc dans les deux sens :



et



Dédoublément de la tétraméthyl-diéthylacétone symétrique. — Opéré au sein du benzène sur 2^g de cétone, ce dédoublément a fourni l'amide de l'acide diméthyl-éthylacétique fondant à 106°-107° et de l'isopentane :



Dédoublément de la triéthylpinacolène ou diméthyl-2.2-diéthyl-4.4-hexanone-3. — La scission a été faite au sein du métaxylène bouillant à 130°-131°. Après l'addition de l'eau, il s'est dégagé un gaz brûlant avec une flamme éclairante, tandis que le xylène a laissé déposer, par refroidissement, de l'amide pivalique. Une seule cristallisation dans l'éther fournit un produit pur fondant à 155°-156°. La solution xylénique, concentrée par fractionnement, abandonne ensuite de fines aiguilles fondant à 108° qui ont été identifiés avec de l'amide triéthylacétique. Les proportions respectives des deux amides sont d'environ 1 partie de cette dernière pour 5 parties d'amide pivalique.

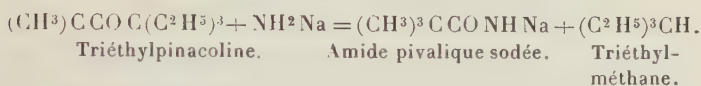
Les portions de tête, provenant de la rectification du carbure, sont recueillies et soigneusement fractionnées avec une colonne Vigreux. On arrive à isoler un produit, passant de 91° à 92°, qui fournit à l'analyse des nombres permettant de conclure à la présence du triéthylméthane,

bien que dans la littérature on assigne à ce carbure le point d'ébullition 95° et 98° (1).

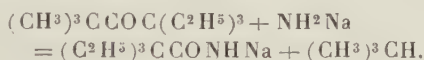
Analyse. — Substance, 0^g, 1234; CO², 0^g, 3789; H²O, 0^g, 1790.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ³ H ¹⁶ .
C	83,73	84,00
H	16,12	16,00

La scission de la triéthylpinacoline, sous l'influence de l'amidure, se produit principalement suivant l'équation



Une autre portion, beaucoup plus faible, de la cétone se scinde, en outre, en fournissant de l'amide triéthylacétique et du triméthylméthane :



Dédoulement de la phényl-1-tétraméthyl-2.2.4.4-pentane-3 ou benzyldiméthylpinacoline. — L'opération, effectuée au sein du benzène, a fourni de l'amide pivalique fondant à 153°-154° et de l'isobutylbenzène qu'on a séparé, par une série de fractionnements, du benzène auquel il était mélangé. L'isobutylbenzène brut à 163°-165° à la pression ordinaire.

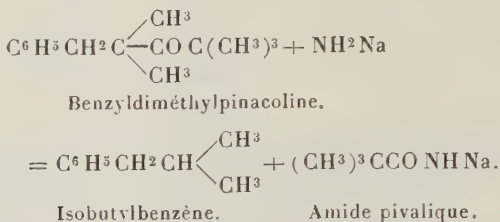
Analyse. — Substance, 0^g, 2415; CO², 0^g, 7927; H²O, 0^g, 2319.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁴ .
C	89,5	89,5
H	10,6	10,4

Dans le cas de cette cétone, la scission s'est produite

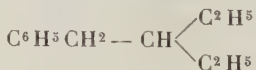
(1) LADENBURG, *Ber. deut. chem. Gesells.*, t. V, p. 752. — M^{me} RAMART-LUCAS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. XXX, p. 377.

dans un seul sens, car nous n'avons pas trouvé de traces de benzyldiméthylacétamide. On peut donc traduire la réaction par l'équation



Scission de la diéthylbenzylpinacoline ou diméthyl-2.2-éthyl-4-benzyl-4-hexanone-3. — Quand on opère au sein du benzène, on n'observe que des traces de scission, car on retrouve la majeure partie de la cétone inaltérée, après traitement à l'eau et rectification. Au sein du xylène la réaction semble mieux marcher. Au moment où l'on ajoute de l'eau il ne se dégage que très peu de gaz et, après refroidissement, il se produit une abondante cristallisation d'amide pivalique fondant à 155°-156°.

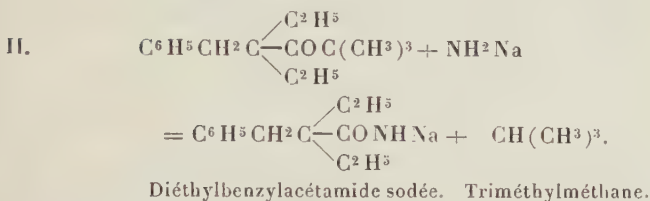
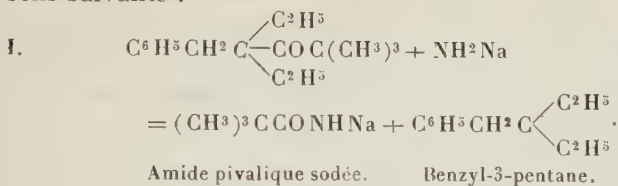
En rectifiant le xylène on constate qu'après avoir éliminé la presque totalité de ce carbure, il passe une fraction distillant de 75° à 80°, sous 15^{mm}, vraisemblablement constituée par le carbure



benzyl-3-pentane, puis une petite quantité de produit contenant de la cétone non atteinte par l'amidure et enfin une portion distillant à 200°-210°. Celle-ci ne peut être que de l'amide de l'acide *benzyldiéthylacétique*. Toutes ces caractérisations n'ont pu être faites en raison du peu de cétone employée.

Des constatations faites on peut cependant conclure que la rupture de la cétone a été effectuée dans les deux

sens suivants :



Scission de la dibenzyltétraméthylacétone symétrique ou diphenyl-1.5-tétraméthyl-2.2.4.4-pentanone-3. — 12^g de cétone ont été chauffés à l'ébullition, pendant 3 jours, au sein du xylène, avec 1^g,5 d'amidure de sodium. La solution, après avoir été traitée par l'eau (1) et distillée dans le vide, a fourni un résidu qui s'est solidifié par le refroidissement. On a fait dissoudre ce produit dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole qui l'a laissé déposer sous la forme de paillettes, fondant à 61^o-62^o, identiques aux aiguilles provenant de la scission de la benzyldiméthylacétophénone (2) et qui sont constitués par la *diméthylbenzylacétamide*.

Analyse. — Substance, 0^g,198; CO², 0^g,5396; H²O, 0^g,1591.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹¹ H ¹⁵ ON.
C.....	74,3	74,5
H.....	8,9	8,4

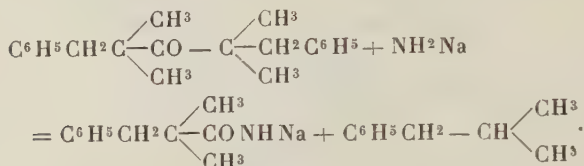
Le liquide distillé, soumis à une série de fractionnements,

(1) C'est par erreur que dans notre Note des *Comptes rendus*, t. CLIV, p. 557, il est dit qu'on ajoute quelques gouttes d'alcool : c'est quelques gouttes d'eau qu'il faut lire.

(2) Même Mémoire, p. 17.

a, d'autre part, fourni un carbure bouillant à 163°-165° sous la pression ordinaire, et qui s'est montré être de l'isobutylbenzène.

La rupture de la *dibenzyltétraméthylacétone symétrique* se produit donc suivant la réaction :



Essai de dédoublement de la tétraméthylisovalérone ou tétraméthyl-diisopropylacétone symétrique ou 2.3.3.5.5.6-hexaméthylheptanone



Cette cétone a été chauffée au sein du benzène, du toluène et du xylène avec l'amidure de sodium, pendant plusieurs heures, sans qu'il y eût la moindre réaction.

Les solutions, traitées par de l'eau, ont fourni, par rectification, la cétone primitive avec toutes ses propriétés. Il semble donc que, lorsque le molécule s'alourdit de part et d'autre du groupement cétonique, elle résiste à l'action de l'amidure de sodium.

Un phénomène semblable a été observé par M. Zerner ⁽¹⁾ sur l'hexaéthylacétone qui, elle aussi, ne s'est pas dédoublée, quelles que fussent les conditions dans lesquelles ce savant fit réagir l'amidure.

De l'ensemble des recherches consignées dans ce Mémoire on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Toutes les cétones du type trialcylacétophénones se scindent à peu près quantitativement en amides trialcylacétiques et en carbures benzéniques.

(1) ZERNER, *C. R. Acad. des Sc.*, t. CLII, p. 1599, et *Monatsh. für Chemie*, t. XXXII, p. 677-686.

Toutes les amides de la série grasse cristallisent et possèdent un point de fusion inférieur à celui de l'amide pivalique, la plus simple d'entre elles, comme le montre le Tableau suivant :

<i>Amides.</i>		Points de fusion.
Amide pivalique.....		155 ⁰ -156 ⁰
Amide de l'acide diméthyléthylacétique		103-104
» diméthylpropylacétique		95- 96
» diméthylisopropylacétique..		133-134
» méthyl-diéthylacétique.....		78- 79
» triéthylacétique.....		108
» méthyléthylpropylacétique.		42- 43
» diméthyllaurique.....		95- 96

En examinant ce Tableau, on remarque tout d'abord la différence qui existe entre les points de fusion des deux amides diméthylpropyl- et diméthylisopropylacétiques, différence qui est de 38°, puis celle que manifestent les deux isomères triéthylacétique et méthyléthylpropylacétique où l'écart atteint 65°. Il est vrai que cette dernière amide représente un racémique, dont les constituants droit et gauche ont peut-être un point de fusion plus élevé que le produit inactif.

Quant aux amides des acides benzyl-, méthobenzyl- et méthoxybenzylacétiques, ils fondent également à une température inférieure à 155°-156°, point de fusion de l'amide pivalique.

<i>Amides.</i>		Points de fusion.
Amide benzyl-diméthylacétique.....		62- 63 ⁰
» <i>o</i> -méthobenzyl-diméthylacétique....		62- 63
» <i>m</i> -méthobenzyl-diméthylacétique...		45- 47
» <i>p</i> -méthobenzyl-diméthylacétique....		85- 86
» <i>p</i> -méthoxybenzylacétique.....		99-100

2° A part l'amide dibenzylméthylacétique, toutes ces amides ont pu être transformées en leurs acides correspondants.

3° Parmi les hexaalcoylacétones, celles dérivées de la pinacoline se scindent toutes sous l'influence de l'amidure de sodium, principalement en amide pivalique et trialcoylméthanes avec de petites quantités d'amides trialcoylacétiques et de triméthylméthane. Aussi la première des scissions permet-elle, dans une certaine mesure, la préparation de toute une série de *carbures trisubstitués du méthane*.

4° Parmi les autres hexaalcoylacétones, l'hexaéthyl et la diisopropyltétraméthylacétone symétrique ne subissent pas de rupture, quand on les chauffe avec l'amidure de sodium.

Nous continuons l'étude de ces cétones arborescentes, et des acides trialcoylacétiques qui en dérivent, dans le but de nous rendre compte des transpositions auxquelles ils peuvent donner lieu, lorsqu'on les soumet à l'action des différents réactifs et agents chimiques.

RECHERCHES SUR LES AZOTITES;

PAR M. MARCEL OSWALD.

INTRODUCTION.

Les traités les plus élémentaires signalent l'existence et quelques réactions des azotites, mais ne donnent pas de renseignements précis sur eux, parce que ces substances ont été peu étudiées, sans doute à cause des difficultés relatives de leur préparation. J'ai donc entrepris quelques déterminations physico-chimiques sur l'azotite d'argent et les azotites alcalins et alcalino-terreux. Il m'a fallu pour cela étudier au préalable les modes de préparation les plus avantageux et les conditions de stabilité de ces matières. Je n'ai pu aborder les déterminations qui font

l'objet principal de ce Mémoire qu'après avoir résolu divers problèmes préliminaires qui m'auraient entravé sans cela.

J'exposerai mes recherches dans l'ordre suivant : étude des modes de préparation des azotites; déterminations diverses d'ordre physico-chimique; propriétés chimiques de ces sels envisagés principalement du point de vue de leurs conditions de stabilité. Chacun de ces points sera développé dans une partie spéciale.

PREMIÈRE PARTIE.

RECHERCHES SUR LA PRÉPARATION DES AZOTITES.

CHAPITRE I.

Azotite d'argent.

Sel précipité. — L'azotite d'argent est peu soluble dans l'eau; d'après Abegg et Pick ⁽¹⁾ la solubilité en molécules-grammes par litre est

0°.	8°.	14°.	16°.	18°.	25°.	33°.
0,0113	0,0159	0,0189	0,0203	0,0216	0,0260	0,0370

d'ailleurs la solubilité décroît si la liqueur renferme du nitrate d'argent libre ⁽²⁾. J'ai trouvé pour cette solubilité 3^g,609 par litre à 21°, tandis que l'interpolation des nombres précédents donne 3^g,617.

Pour préparer le sel, je précipitais le nitrate d'argent maintenu en léger excès par une solution d'azotite de soude commercial dénué de chlorures. Il est préférable

⁽¹⁾ *Berichte*, t. XXXVIII, 1905, p. 2571.

⁽²⁾ ABEGG et PICK, *loc. cit.* — NAUMANN et RÜCKER, *ibid.*, t. XXXVIII, 1905, p. 2292.

d'employer le sel de sodium plutôt que celui de potassium pour éviter la formation d'un sel double (*voir* Chap. V), et de n'ajouter qu'une quantité de précipitant un peu inférieure à celle juste nécessaire.

On obtient alors un précipité jaune très pâle, micro-cristallin; on le lave par décantations, on l'essore à la trompe et on le sèche dans le vide sur P^2O^5 à froid. Le sel précipité est inaltérable à l'air à froid, mais noircit vite par contact avec des substances organiques, surtout lorsqu'il est humide; l'altération reste superficielle et n'occasionne qu'une perte de poids inappréciable.

Sel cristallisé. — L'azotite précipité est lent à sécher totalement et son altérabilité le rend difficile à manipuler; de là la préparation de sel cristallisé en cristaux plus gros. Il suffit, à cet effet, de le redissoudre dans l'eau bouillante à l'*obscurité*, de filtrer à chaud la solution sur du coton de verre, et de laisser refroidir très lentement (48 heures). Le sel est alors en cristaux jaunes, un peu verdâtres, beaucoup plus colorés que le sel précipité, en longues aiguilles rhombiques de 1^{cm},5 à 2^{cm} ou 3^{cm} de long et 0^{mm},25 d'épaisseur.

Lorsqu'on fait la dissolution sans précautions à chaud, il y a noircissement du liquide, avec dépôt d'argent très divisé; c'est un phénomène d'hydrolyse (*voir* Chap. VII). Cette hydrolyse est beaucoup plus rapide à la lumière que dans l'obscurité, d'où les précautions indiquées ci-dessus.

Pyrogénéation de l'azotate d'argent. — La calcination de ce sel pour préparer l'azotite a été étudiée par Persoz ⁽¹⁾ et par Divers ⁽²⁾. Le résidu solide jaune obtenu renferme de l'argent, de l'azotite et de l'azotate; Persoz donne l'explication suivante sur l'apparition du nitrite :

⁽¹⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XXIII, 1848, p. 48.

⁽²⁾ *Journ. of Chem. Soc.*, t. IX, 1871, p. 85.

« On ne peut s'expliquer la formation du nitrite argentinique qu'en admettant qu'il acquiert, à la faveur du nitrate argentinique, une stabilité dont il ne jouit pas dans son état d'isolement. »

Divers admet au contraire la formation d'un nitronitrate, tel que $\text{Ag NO}^2 \text{ Ag NO}^3$, et signale la réduction du nitrate par le bioxyde d'azote à 450° .

J'ai repris cette étude en employant une technique différente. Le sel, placé dans une nacelle de porcelaine, à l'intérieur d'un tube en verre d'Iéna mastiqué sur la canalisation d'une trompe de Guichard, était chauffé électriquement; un tube refroidi à -80° servait à condenser les produits nitreux dégagés. Les gaz étaient recueillis et analysés.

La décomposition est insensible au-dessous du point de fusion du sel (218° d'après Carnelley) ⁽¹⁾; on n'observe pas non plus de dégagement gazeux jusqu'à 320° . Le débit gazeux devient net à 370° et relativement rapide à 400° ; c'est de l'oxygène pur au début, correspondant à la formation d'azotite



Puis l'azotite se dissout dans l'azotate et le mélange se décompose d'une façon plus complexe (voir Chap. VI). Finalement, les gaz non condensables à -80° sont de l'oxygène et de l'azote, et le résidu ne renferme que des quantités infimes d'azotite avec beaucoup d'argent; ce dernier est cristallisé. La quantité d'azotite obtenue est limitée par un équilibre de régime entre la formation du sel et sa destruction; cette teneur de régime correspond à environ 0,42 à 0,44 pour 100 de l'azotate employé à 400° .

Ces expériences montrent l'impossibilité d'obtenir des quantités importantes d'azotite par pyrogénéation du

(1) *Journ. of Chem. Soc.*, t. XXXIII, 1878, p. 273.

nitrate. Je n'ai, d'ailleurs, jamais isolé la combinaison supposée par Divers, et dont l'existence paraît bien douteuse; l'explication donnée ci-dessus de la formation d'azotite semble, par suite, bien plus conforme aux faits observés.

En résumé, la seule méthode pratique et rapide de préparation de l'azotite d'argent est la précipitation en solution aqueuse et avec les précautions que j'ai décrites.

CHAPITRE II.

Préparation des azotites alcalins et alcalino-terreux.

Bien que les réactions chimiques susceptibles de donner des azotites soient très nombreuses, très peu d'entre elles permettent d'obtenir un produit suffisamment pur. Cette préparation a fait l'objet d'un certain nombre de travaux et de Mémoires critiques ⁽¹⁾ qui n'ont sûrement pas épuisé la question. J'ai cru utile de reprendre l'étude de quelques procédés de préparation qu'on avait proposés avant moi, et d'en essayer aussi de nouveaux. J'exposerai mes essais dans l'ordre suivant : pyrogénéation des azotates purs; réduction des azotates par voie sèche et par voie humide; préparations à partir de l'anhydride azo-

(¹) ARNDT, *Z. f. anorg. Ch.*, t. XXVII, 1901, p. 341. — CHAPMAN, *Laboratory*, t. I, 1867, p. 56, et *Jahresber.*, 1867, p. 187. — DIVERS, *Proc. Chem. Soc.*, t. XV, 1900, p. 101, et t. XVI, 1900, p. 40; *J. Chem. Soc.*, t. LXXV, 1899, p. 85. — ETARD, *C. R. Acad. Sc.*, t. LXXXIV, 1877, p. 234. — FELDHAUS, *Lieb.*, t. CXXVI, 1863, p. 71. — FISCHER, *Pogg. Ann.*, t. LXXIV, 1848, p. 115. — FRITZSCHE, *Pogg. Ann.*, t. XLIX, 1840, p. 134. — HAMPE, *Lieb.*, t. CXXV, 1863, p. 334. — HESS, *Pogg. Ann.*, t. XII, 1828, p. 257. — HUGGENBERG, *Centralblatt*, 1888, p. 1112. — LANG, *Pogg.*, t. CXVIII, 1863, p. 288. — LE ROY, *C. R. Acad. Sc.*, t. CVIII, 1889, p. 1251. — MULLER et PAUL, *Arch. d. Pharm. Hannover und Halle*, 3^e série, t. XIV, 1879, p. 245. — PERSOZ, *An. Cons. Arts et M.*, t. II, 1864, p. 353. — SCHWARTZ, *Dingler's Polyt. Journ.*, t. CXCI, 1869, p. 397, et *Jahresb.*, 1869, p. 194. — VOGEL, *Z. f. anorg. Ch.*, t. XXXV, 1903, p. 385. — Etc.

teux; pyrogénéation du cobaltinitrite et du nickelonitrite de potassium.

Pyrogénéation des azotates purs. — La décomposition ignée des azotates alcalins est connue depuis très longtemps : Scheele a découvert l'oxygène en 1772 en recueillant le gaz que dégage le salpêtre fondu à haute température.

Les études successives de Karsten ⁽¹⁾, de Lang ⁽²⁾, de Schwartz ⁽³⁾ ont établi les points suivants : les azotates alcalins fondus se décomposent en donnant d'abord de l'oxygène pur, puis de l'oxygène mêlé d'azote et de peroxyde d'azote; le résidu solide renferme de l'azotate non décomposé, de l'azotite, des protoxydes K^2O , Na^2O et des peroxydes K^2O^2 , Na^2O^2 ; la pression retarde la décomposition.

Dans le cas des azotates alcalino-terreux, les rendements seraient très médiocres ⁽⁴⁾. Le sel barytique, d'après Rivière ⁽⁵⁾, donne au rouge de l'oxygène, de l'azote, et relativement peu de peroxyde d'azote. En effectuant sa calcination en vase clos, Rammelsberg ⁽⁶⁾, a obtenu un résidu de composition brute Ba^3O^4 .

J'ai repris la calcination ménagée des sels anhydres suivants : KNO^3 , $NaNO^3$, $Ba(NO^3)^2$, $Ca(NO^3)^2$, en employant comme matières premières les produits *chimiquement purs* du commerce dont je contrôlais la pureté par des analyses qualitatives méthodiquement conduites.

Des expériences préliminaires ont été faites à l'air libre sur l'azotate de potassium, dans un creuset d'argent de 100^{cm}³ chauffé électriquement.

⁽¹⁾ *Philos. der Chemie*, p. 277, Berlin, 1843.

⁽²⁾ *Ann. Pogg.*, t. CXVIII, 1863, p. 281.

⁽³⁾ *Jahresber.*, 1869, p. 194.

⁽⁴⁾ FISCHER, HAMPE, LANG, *loc. cit.*

⁽⁵⁾ *Bul. Soc. Mulhouse*, t. XXXVI, 1866, p. 438.

⁽⁶⁾ *Ber. chem. Gesell.*, t. VII, 1874, p. 542.

Ce sel fond vers 340° , mais, sous pression atmosphérique, il faut chauffer à 430° - 450° pour obtenir une décomposition appréciable. Les résultats, à ces températures, sont les suivants :

	Durées de chauffe (1).					
	3 ^h 30 ^m .	5 ^h 30 ^m .	7 ^h 30 ^m .	9 ^h 30 ^m .	17 ^h 45 ^m .	23 ^h 45 ^m .
Azotite % du résidu..	0,0	0,2	0,3	0,4	0,5	0,5

En ajoutant $Mn O^2$ granulé, le titre atteint 0,6 pour 100 en 7^h 15^m; il y a influence catalytique (2); cette influence n'existe pas pour $Pb (NO^3)^2$ et $Al^2 O^3$ essayés dans le même but.

A 590° , sans catalyseur, le titre atteint 2,4 pour 100 en 7^h 30^m; à 650° , il est de 12,1 pour 100 après 3^h 30^m; 14,5 après 7^h; 21,3 après 14^h 15^m et 22,0 après 15^h 45^m; mais le produit est alcalin aux réactifs. Il n'est donc pas possible d'obtenir le sel pur par ce moyen.

Les expériences précises ont été faites dans un appareil complètement clos où l'on pouvait faire le vide et recueillir les gaz dégagés pour les analyser. La figure suivante donne un schéma de la disposition employée. Pour éviter les projections de sel fondu qui auraient attaqué le verre, la nacelle était entourée d'un tube d'argent *d* ouvert librement aux deux bouts. A l'exception du masticage *g*, tout l'appareil était en verre soudé et tenait parfaitement le vide. Les dégagements gazeux les plus faibles se constatent aisément à la jauge de Mac Leod.

La vitesse de décomposition des azotates alcalins n'est pas observable, même à la jauge de Mac Leod et au bout d'une dizaine d'heures tant que les sels sont solides. Cette vitesse de décomposition devient appré-

(1) Les durées ont toutes été arrondies en quarts d'heure.

(2) Ce résultat avait été obtenu par Muller et Pauli (*Archiv der Pharm. Hann. und Halle*, 3^e série, t. XIV, 1879, p. 245), ainsi que par Huggenberg (*Centralblatt*, 1888, p. 1112).

ciable vers 400° pour KNO^3 [P. F. 340° (1)] et vers 350° pour Na NO^3 (P. F. 319°).

Pour une même température, la décomposition du sel

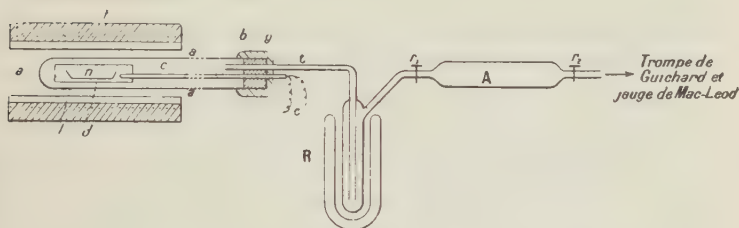


Fig. 1.

A, tube absorbant pour les produits nitreux; a, tampons d'amiante; b, bouchon de liège paraffiné intérieurement; c, Couple thermo-électrique; d, tube protecteur en argent, ouvert aux deux bouts; f, four à résistance électrique; g, mastiquage à la cire Golaz; l, tube laboratoire en verre d'Iéna; n, nacelle en argent; R, réfrigérant pour condenser NO^2 à -80° ; r_1 , r_2 , robinets; t, tube de dégagement.

sodique est plus rapide. Le gaz dégagé est de l'oxygène pur; la réaction initiale est donc la suivante :



l'azotite produit est trop dilué au début pour troubler, par sa décomposition, le phénomène observé. Puis, il se décompose à son tour, surtout si l'on élève la température jusqu'à 500° ou 600° , de sorte que le résidu est alcalin. On peut obtenir un titre relativement élevé en azotite, surtout avec le sel de sodium, mais pas l'azotite pur.

Les vapeurs nitreuses apparaissent vers 420° avec Na NO^3 et vers 600° seulement avec KNO^3 . Elles sont donc dues à la décomposition du sel, non à une réaction secondaire des gaz dégagés.

(1) CARNELLEY, *Journ. of Chem. Soc.*, t. XXIX, 1876, p. 489, et t. XXXIII, 1878, p. 273.

Les gaz dégagés à haute température sont de l'azote et du peroxyde d'azote, outre l'oxygène. Le rapport de l'oxygène à l'azote, d'abord infini, décroît peu à peu, mais reste toujours supérieur à l'unité, la température étant maintenue constante. Nous verrons que l'azote est dégagé par l'azotite en voie de décomposition (Chap. VI).

Dans toutes les expériences de pyrogénéation d'azotates et d'azotites, les analyses des gaz et des solides résiduels ont été conduites ainsi que je le décrirai ici une fois pour toutes. J'ai rencontré exclusivement des mélanges d'oxygène et d'azote, ou de bioxyde d'azote avec l'azote. L'oxygène était absorbé par le pyrogallol alcalin avec contact d'au moins 12 heures; le bioxyde d'azote par la potasse en présence d'un excès d'oxygène pur que j'absorbais à son tour par le pyrogallol alcalin. Dans les deux cas l'azote restait comme résidu.

Pour le dosage des produits solides, j'obtenais d'abord la perte de poids par différence entre les tares avant et après calcination, à quelques parcelles près entraînées par projections. En reprenant par l'eau, je titrais volumétriquement l'alcali (K^2O , Na^2O , etc.) par l'acide oxalique titré, puis l'azotite par le permanganate de potasse sulfurique; enfin l'azotate était trouvé soit par différence, soit par dosage nitrométrique par le procédé Schlöesing et Grandeau. Les liqueurs titrées de $KMnO_4$ et $H^2C^2O_4$ avaient été préparées de façon à se correspondre volume à volume pour simplifier les calculs.

Calcination des azotates alcalino-terreux. — Je l'ai expérimentée seulement sur les sels de baryum et de calcium.

La décomposition de l'azotate de baryum pour donner de l'azotite avait été proposée dès 1828 par Hess ⁽¹⁾. Elle n'est appréciable qu'à partir de 590° environ (jauge

⁽¹⁾ *Pogg. Ann.*, t. XII, 1828, p. 257.

de Mac Leod), et encore reste-t-elle très lente à cette température. Il en résulte, la température de fusion étant de 592° d'après Le Chatelier ⁽¹⁾, que la vitesse de décomposition subit une discontinuité à la fusion, et que les déterminations de point de fusion ne sont pas entachées d'une erreur sensible. Les gaz sont d'abord uniquement de l'oxygène, venu de la réaction



puis apparaissent des quantités croissantes d'azote. Si l'on maintient la température voisine de 600° , il se forme aussi du peroxyde d'azote, lorsque la pyrogénéation est un peu avancée. Le liquide s'enrichit progressivement en azotite, jusqu'à une teneur de régime pour laquelle la décomposition de ce sel est aussi rapide que sa formation. Les gaz N^2 et NO^2 observés sont dus à cette décomposition accessoire (voir Chap. VI). La faible teneur en azote libre à haute température et l'apparition très rapidement croissante du peroxyde d'azote conduisent cependant à admettre que dans ces conditions la décomposition peut se faire de la même façon que celle de l'azotate de plomb



Pour l'azotate de calcium anhydre, la décomposition est insensible à 482° ; elle est nette à 513° ; la température de décomposition naissante est donc voisine du point de fusion du sel [499° d'après Ramsay et Eumorfopoulos ⁽²⁾]. Les phénomènes chimiques sont identiques à ceux observés sur le sel précédent et s'expliquent par la même théorie.

En résumé, les nitrates alcalins et alcalino-terreux

(1) *Bul. Soc. chim.*, 2^e série, t. XLVII, 1887, p. 300.

(2) *Phil. Mag.*, t. XLI, 1896, p. 360.

se décomposent par la chaleur en azotites et oxygène. L'azotite est instable dans les conditions mêmes où il prend naissance, et complique, par sa pyrogénéation, les phénomènes observés. Pour une température déterminée, on aboutit à un régime entre la production d'azotite et sa destruction; ce régime correspond au rendement maximum possible à cette température. Mais on ne peut guère dépasser, dans le résidu solide, les titres suivants en azotite pour 100 : K, 40; Na, 50; Ca, 15; Ba, 25.

Réduction des azotates par voie sèche. — En dehors de l'emploi des catalyseurs, j'ai essayé l'action de divers réducteurs solides ou gazeux sur l'azotate de potassium choisi comme type.

Le sel était fondu dans un creuset d'argent, en présence du réducteur solide préalablement mélangé, ou bien parcouru par un réducteur gazeux amené par un petit tube d'argent plongé dans le liquide.

Le *cuivre réduit du nitrate*, déjà utilisé par Persoz ⁽¹⁾, m'a donné au rouge sombre, avec excès de métal, un produit alcalin titrant seulement 25 à 30 pour 100.

J'ai également essayé l'*oxyde cuivreux* préparé par réduction de l'acétate de cuivre par le glucose à 100°. En ajoutant un excès d'oxyde, le titre atteint 45 pour 100, une partie de l'oxyde avait été peroxydée par l'air atmosphérique; le rendement serait probablement meilleur dans le vide ou dans un gaz inerte.

Parmi les sels réducteurs, j'ai essayé les *oxalates* : celui d'ammoniaque (2 parties de nitrate pour 3 parties d'oxalate) se boursouffle beaucoup à 500° et la masse déborde du creuset; après 2 heures 30 minutes de chauffe dans ces conditions, le titre était de 6,3 pour 100 d'azo-

(1) *An. Cons. Arts et Métiers*, t. II, 1864, p. 353.

tite. L'oxalate de cuivre précipité bien sec et mêlé de la moitié de son poids de nitrate conduit à un mauvais rendement : 3,5 pour 100 en 4 heures 30 minutes à 500°; la principale difficulté vient du mélange toujours imparfait des deux matières.

Parmi les réducteurs gazeux, le *bioxyde d'azote* a été essayé par Divers ⁽¹⁾ et l'*hydrogène* par Schwartz ⁽²⁾ et par Lang ⁽³⁾. J'ai repris seulement ce dernier : chaque bulle d'hydrogène qui passe dans le nitrate fondu à 500° détermine une petite explosion bruyante, mais sans danger; l'opération est lente à conduire (10 pour 100 après 48 heures à 500°) et donne un produit alcalin au tournesol. Le bioxyde d'azote, qui agit nettement à 440° sur l'azotate d'argent, est presque sans effet sur l'azotate de potasse à la même température.

Enfin les réducteurs organiques sont très mauvais. Le charbon en poudre et l'amidon donnent un produit très alcalin, dont le titre en azotite est peu élevé (2 à 3 pour 100 seulement); de plus, l'opération est délicate à conduire.

En résumé, les réducteurs par voie sèche ne donnent pas d'azotite pur. Nous verrons en effet que les azotites se décomposent dès leur point de fusion et que ces points sont inférieurs à ceux des azotates correspondants. Il faudrait donc pouvoir employer un réducteur peu exothermique et susceptible cependant d'agir à basse température, avant la fusion, si possible. Il est mauvais que, par son oxydation, le réducteur conduise à une substance à caractère acide. On comprend alors que les réducteurs suivants, Pb, As²O³ soient médiocres, et que le réducteur plus faible Cu²O se soit montré, de tous, le plus avantageux, sans conduire, cependant, au rendement théorique.

(1) *Proc. Chem. Soc.*, t. XV, 1900, p. 101, et t. XVI, 1900, p. 40.

(2) *Dingler's Polyt. Journ.*, t. CXC1, 1869, p. 397.

(3) *Pogg. Ann.*, t. CXVIII, 1863, p. 288; *Journ. f. prakt. Ch.*, t. LXXXVI, 1862, p. 295.

Réduction des nitrates par voie humide. — Je me suis borné, pour cette étude, à l'azotate de potassium. Des réducteurs essayés, les uns sont trop faibles, les autres trop énergiques. Dans la première catégorie, on peut citer l'*amalgame d'étain* (moins de $\frac{3}{10000}$ d'azotite après 30 heures à 100°), le même en liqueur alcaline, le *couple Zn-Cu* (moins de 1 pour 100 après 2 jours à froid et 1 heure à 100°).

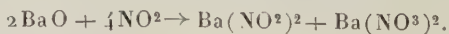
Parmi les réducteurs trop puissants, je citerai seulement l'*amalgame d'aluminium* qui, à froid, transforme presque tout le sel en ammoniacque et aluminat de potasse. Cependant le terme intermédiaire de réduction est l'azotite, car on peut le déceler dans la liqueur après élimination de NH^3 et de Al^2O^3 ; des cristallisations fractionnées de la partie dissoute m'ont donné un solide titrant près de 20 pour 100 d'azotite. Le rendement est plus faible en opérant à chaud.

Essais de préparation des azotites à partir de dérivés oxygénés de l'azote. — Il était intéressant d'essayer l'action de l'anhydride azoteux sur les oxydes et carbonates anhydres. On sait que l'anhydride azoteux n'est défini chimiquement et ne répond à la formule N^2O^3 (ou N^1O^6), que sous la forme liquide et à basse température. Il bout vers -2° , en donnant des vapeurs colorées, mélange $\text{NO} + \text{NO}^2$, que je désignerai pour abrégé sous le nom d'*anhydride azoteux gazeux*.

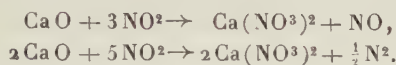
Lorsque ce gaz passe à froid sur les oxydes alcalino-terreux anhydres, il reste toujours un résidu excédent de bioxyde d'azote; on n'a donc pas



mais l'action seule du peroxyde d'azote, pour donner un mélange de nitrate et de nitrite



Si l'on chauffe à des températures constamment plus élevées, la teneur en azotite du solide décroît sans cesse, par suite de la décomposition progressive de ce sel, à mesure qu'il se forme. Vers 300°, on a, pour ainsi dire exclusivement, les réactions



On sait même que l'industrie les utilise; le peroxyde d'azote mêlé d'un excès d'air et provenant des appareils où se fait la combinaison d'azote et d'oxygène, est dirigé sur de la chaux vive chauffée; le nitrate de chaux obtenu est employé comme engrais. On voit que la seconde des réactions ci-dessus est nuisible, puisqu'elle fait repasser une fraction de l'azote à l'état libre; la première n'est pas gênante, puisque l'excès d'oxygène présent ramène le bioxyde d'azote à l'état de peroxyde.

Étude de l'absorption des vapeurs nitreuses par la chaux.

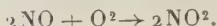
— J'ai repris cette étude en vue de préciser les conditions de perte minima en azote libre. En principe, on envoyait un mélange d'oxygène et de peroxyde d'azote purs sur une colonne de chaux vive chauffée électriquement, tout l'appareil étant en verre soudé, clos, et permettant de recueillir sur le mercure d'une trompe de Guichard les gaz non absorbés.

En employant d'abord le gaz NO^2 tout seul, on a obtenu les résultats du Tableau suivant, les gaz recueillis étant un mélange d'azote et de bioxyde d'azote :

Température de la chaux.	Proportion d'azote pour 100 des gaz recueillis.
337°-343°	2,1
263°-269°	2,7
204°-208°	2,5
131°-140°	2,4
Ordinaire	1,4

Il en résulte que la perte en azote libre augmente avec la température, puis décroît ensuite, mais sans s'annuler.

Dans une autre série d'expériences, le gaz NO^2 était mêlé d'un excès d'oxygène; les gaz recueillis étaient un mélange d'oxygène et d'azote. Aux réactions chimiques précédentes, s'ajoute seulement la suivante :



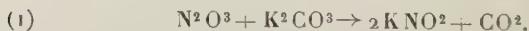
Comme la composition du gaz employé restait toujours la même, on voit que la prédominance de la seconde réaction se traduira par un excédent d'azote libre dans les gaz recueillis; mais la relation entre la perte d'azote et la température n'est plus aussi facile à mettre en évidence. J'ai obtenu les chiffres suivants :

	Températures.			
	293°-295°.	262°-272°.	212°-225°.	170°.
Azote % des gaz recueillis.	9,7	6,9	7,1	5,1

Il en résulte que la perte d'azote existe toujours, et peut avoir une grande importance. Je n'ai toutefois pas suivi corrélativement la teneur en azotite du solide produit.

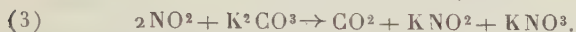
Action du peroxyde d'azote sur les carbonates anhydres.

—Lorsque l'on condense, au-dessous de 0° de l'anhydride azoteux liquide sur un carbonate alcalin ou alcalino-terreux bien sec et pulvérisé, il n'y a pas de réaction appréciable. Si l'on élève la température, une portion du liquide se vaporise et l'attaque se produit uniquement par la vapeur. On peut donc espérer qu'il se passe la réaction suivante :



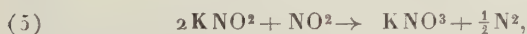
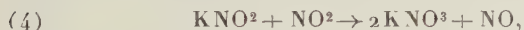
En réalité, le gaz recueilli renferme du bioxyde d'azote mêlé au gaz carbonique. C'est que la vapeur d'anhydride

azoteux est dissociée en NO et NO², et que seul le peroxyde d'azote réagit sur le carbonate sec; on a les réactions



On doit donc recueillir un mélange d'un volume de gaz carbonique avec deux volumes de bioxyde d'azote. Par emploi d'un appareil tout en verre soudé, j'ai pu vérifier cette conséquence de la théorie : Un volume gazeux de 4^{cm}³,25 était composé de 2^{cm}³,85 NO et 1^{cm}³,40 CO².

Dans une expérience plus complète, j'ai dosé tous les produits; le gaz NO² pur passant, à température ordinaire, sur une colonne de carbonate de potasse bien sec et préalablement chauffé plusieurs heures dans le vide à 450°. L'atmosphère se décolore presque instantanément. J'ai, d'une part, mesuré les volumes gazeux dégagés, et dosé, d'autre part, l'azotate et l'azotite dans le solide. Les gaz renfermaient un peu de bioxyde d'azote et de très faibles quantités d'azote, dénotant une réduction du peroxyde suivant les deux formules



qui seront prouvées au Chapitre VI.

J'ai en effet obtenu, en recommençant plusieurs expériences avec le même solide, des teneurs croissantes en azote et en bioxyde d'azote. L'azote représentait de 4 à 8 pour 100 du volume total; en le défalquant, j'ai obtenu les teneurs croissantes suivantes en bioxyde d'azote :

Prise du début....	CO ²	42,0 pour 100	NO	58,0 pour 100
Prise finale	CO ²	27,1 »	NO	72,9 »

Corrélativement, l'analyse du solide m'a donné des

teneurs trop élevées en azotate. Pour faire ces analyses, je reprenais par l'eau, je diluais à 500^{cm³} et je titrais l'azotite volumétriquement sur 50^{cm³}. L'azote total était ensuite évalué sur une autre prise de 50^{cm³} par la méthode nitrométrique de Schlœsing; on éliminait d'abord l'excès de carbonate alcalin par précipitation à froid au chlorure de calcium en petit excès, et l'on analysait le gaz NO recueilli pour s'assurer que tout le carbonate avait été éliminé. J'ai ainsi trouvé :

	mg
Azotite total.....	11,4
Azotate total.....	14,6
Azotate correspondant à l'azotite.....	13,5

Il y avait donc excès d'azotate, conformément à la théorie exposée ci-dessus. Le carbonate de baryte agit exactement de même.

Préparation des azotites par l'anhydride azoteux et par voie humide. — On sait que les lessives alcalines absorbent le peroxyde d'azote en donnant un mélange équimoléculaire d'azotite et d'azotate; mais, en diluant ce peroxyde dans du bioxyde NO, on peut améliorer le rendement en azotite.

Divers ⁽¹⁾ a, le premier, indiqué la possibilité d'obtenir des azotites alcalins purs en envoyant dans des solutions alcalines ou alcalino-terreuses un mélange de NO² avec un excès de gaz NO par rapport à la formule NO² + NO; j'ai vérifié qu'en employant cette méthode et prenant des précautions suffisantes, on parvient à un sel qui renferme moins de 1 pour 100 d'azotate, mais ce procédé est incommode; il exige un réglage délicat des débits gazeux, l'emploi d'un appareil en verre soudé encombrant et long à construire. Pour donner plus de

⁽¹⁾ *Journ. Chem. Soc.*, t. LXXV, 1899, p. 85; *Proc. Chem. Soc.*, t. XV, 1900, p. 101, et t. XVI, 1900, p. 40.

sécurité à l'opérateur, quoique sans simplifier l'appareil, j'envoyais dans la solution les vapeurs de N^2O^3 diluées dans un excès de NO . Mais les alcalis présentent toujours l'inconvénient suivant : dès que tout est neutralisé, l'excès de NO^2 qui arrive acidule l'eau, en donnant HNO^3 de sorte qu'une partie de l'azotite obtenu est décomposée. Au contraire, on peut laisser les terres alcalines incomplètement saturées, et précipiter l'excès de base par CO^2 . Malgré, tout, le procédé reste long, incommode et dispendieux.

Doubles décompositions. — J'ai été conduit alors à opérer la double décomposition entre l'azotite d'argent et les chlorures alcalins ou alcalino-terreux, qui a déjà été utilisée par Lang ⁽¹⁾, Rammelsberg ⁽²⁾, Arndt ⁽³⁾, Vogel ⁽⁴⁾, Rây ⁽⁵⁾.

L'azotite d'argent précipité, bien lavé, essoré à la trompe, était délayé dans une petite quantité d'eau et agité, pour diviser les grumeaux, dans un flacon bouché à l'émeri. J'y ajoutais alors le chlorure du métal voulu et agitais énergiquement pour rassembler le chlorure d'argent et dissoudre l'excès d'azotite d'argent dans la solution concentrée de l'azotite produit. Je poursuivais la précipitation, en ajoutant des quantités de plus en plus faibles de chlorure, jusqu'à en avoir un excès très petit. Je concentrais alors la liqueur jusqu'à cristallisation; j'essorais les cristaux à la trompe et les séchais dans des doubles de papier à filtre. De la sorte, le sel était dénué de chlorure et j'ai pu obtenir en beaux cristaux bien développés deux hydrates nouveaux $\text{Ca}(\text{NO}^2)^2 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ et $\text{LiNO}^2\text{H}^2\text{O}$.

(1) *Pogg. Ann*, t. CXVIII, 1863, p. 281, et *Jahresb.*, 1863, p. 99.

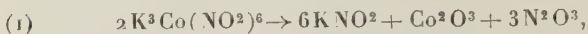
(2) *Ibid.*, t. CXVIII, 1863, p. 287.

(3) *Z. f. anorg. Chem.*, t. XXVII, 1901, p. 341.

(4) *Ibid.*, t. XXXV, 1903, p. 385.

(5) *J. Chem. Soc.*, t. LXXXVII, 1905, p. 177.

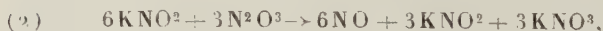
Pyrogénéation du cobaltinitrite de potassium. — Les travaux de Saint-Evre ⁽¹⁾ et d'Erdmann ⁽²⁾ m'avaient fait penser que la pyrogénéation de ce sel $K^3 Co (NO^2)^6$ s'expliquait par la réaction suivante



et qu'on pouvait ainsi obtenir aisément l'azotite de potassium. J'ai repris cette étude dans un appareil en verre soudé composé d'un tube-laboratoire chauffé électriquement, d'un dessiccateur à $P^2 O^5$, et d'un tube pour condenser à -80° les produits nitreux; les gaz non condensables étaient recueillis à la trompe à mercure.

Le sel est très difficile à bien sécher; les dernières portions de l'eau sont expulsées seulement lorsque la décomposition commence, soit vers 185° . Entre 190° et 250° , on a presque exclusivement NO avec un peu d'azote. Parti de 629^{mg},3 de sel, le dégagement gazeux s'est arrêté après 5 heures à 190° - 250° et 6 heures à 235° - 260° . La perte calculée d'après (1) est 24,9 pour 100; j'ai obtenu 26,0. L'azotite était impur et renfermait beaucoup de nitrate. Il y avait donc eu les réactions parasites de NO^2 sur l'azotite. Nous verrons (Chap. VI) que l'azotite pur ne se décompose pas encore à ces températures.

Si l'on admet la série des réactions (1) et (2)

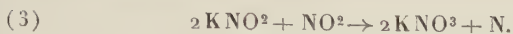


on trouve que le rapport $\frac{\text{azotite}}{\text{résidu soluble}}$ a pour valeur 40,0 pour 100; j'ai obtenu 38,7. La différence est donc attribuable à la petite quantité de NO^2 qui s'est produite

⁽¹⁾ *C. R. Acad. Sc.*, t. XXXIII, 1851, p. 166, et t. XXXV, 1852, p. 552.

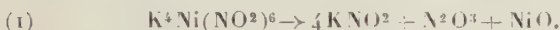
⁽²⁾ *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. V, 1886, p. 396.

et à la réaction parasite (3) déjà signalé plus haut :



Il résulte de là l'impossibilité de préparer l'azotite de potassium par ce moyen.

Pyrogénéation du nickelonitrite de potassium. — Il existe un sel double $\text{K}^4\text{Ni}(\text{NO}^2)^6$, brun foncé, cristallisé en octaèdres réguliers, qui a été étudié par Fischer ⁽¹⁾, par Lang ⁽²⁾ et par Hampe ⁽³⁾. J'ai pensé, comme pour le sel précédent, pouvoir réaliser la seule réaction



J'ai, par suite, employé un appareil semblable à celui de la figure 1. La décomposition reste insensible, même à la jauge, jusqu'à 120°, mais devient très nette à 185°; il y a formation de vapeurs nitreuses qui se condensent en donnant N^2O^3 , et l'on recueille en même temps du gaz NO mêlé d'azote. La décomposition de 1^g de matière environ chauffé entre 180° et 225° est totale au bout de 1 heure 15 minutes.

L'analyse du résidu solide montre que le nickel est passé à l'état de sesquioxyde noir; la décomposition se fait donc suivant la formule suivante



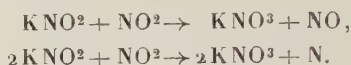
mais il se produit encore les deux réactions secondaires du peroxyde d'azote sur l'azotite alcalin, de sorte qu'on recueille plus de gaz que le calcul d'après (2) ne l'indique. Parti de 913^{mg},3 de sel, le volume gazeux calculé aurait dû être (réduit à 0°-760°) 41^{cm}³,5; j'ai obtenu 54^{cm}³,5 de NO et 2^{cm}³,5 d'azote. On a donc, après la réaction (2),

(1) *Pogg. Ann.*, t. LXXIV, 1848, p. 115.

(2) *Sv. Vet. Akad. Handlingar*, 1860, et *Jahresb.*, 1862, p. 101.

(3) *Liebig's Ann.*, t. CXXV, 1863, p. 346.

simultanément les deux suivantes



De la sorte, l'azotite qui aurait dû peser, d'après (2), 631^{mg},6 pesait seulement 483^{ms},3. Il n'est donc pas possible de préparer l'azotite de potassium par ce moyen.

Conclusion générale de ce Chapitre. — Le seul procédé pratique pour la préparation des azotites purs est la cristallisation fractionnée de l'azotite de sodium, qui permettra ensuite, par doubles décompositions successives, la préparation d'azotite d'argent, puis celles des azotites de potassium, lithium, et des métaux alcalino-terreux.

Les autres moyens par voie humide sont trop pénibles (N^2O^3 dans les solutions alcalines) ou à rendements trop faibles. Ceux par voie sèche exigent qu'on n'atteigne pas le point de fusion des azotites, qui est celui de leur décomposition commençante, en général. Ils exigent aussi que parmi les produits de pyrogénéation ne figure pas le peroxyde d'azote qui attaque les azotites dès la température ordinaire (voir Chap. VI).

DEUXIÈME PARTIE.

DETERMINATIONS PHYSICO-CHIMIQUES RELATIVES AUX AZOTITES.

Les Tables de données numériques ne renferment presque pas de constantes relatives aux azotites; leur solubilité, par exemple, n'est pas connue. J'ai entrepris diverses déterminations, que je classerai dans les trois

Chapitres suivants : propriétés des sels solides; propriétés des solutions aqueuses; équilibres entre ces solutions et diverses autres substances.

CHAPITRE III.

Propriétés des sels solides.

Aspect général des sels. — L'azotite de potassium anhydre absolument pur est un peu jaunâtre, plus que le sel sodique correspondant, et ne tombe pas en déliquescence à l'air, contrairement au même sel impur. Il est un peu flexible et plastique, surtout à chaud.

L'azotite de sodium pulvérulent a une teinte faiblement jaune, qui s'accroît lorsque le sel est humide. Ce phénomène est dû à la présence de vésicules de solution saturée, qui sont plus colorées que le sel sec. Certaines impuretés des azotites de soude ou de potasse commerciaux communiquent au sel solide ou dissous une coloration plus intense encore.

L'azotite de lithium et ses hydrates sont incolores. L'hydrate $\text{Li NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est en aiguilles allongées, transparentes, très déliquescentes, et dénuées de flexibilité.

Les azotites alcalino-terreux anhydres sont blancs; je n'ai pu les obtenir en équilibre avec leurs solutions saturées (voir Chap. IV), ni en cristaux assez gros pour l'observation. Les hydrates à une molécule d'eau sont en aiguilles radiées, à éclat soyeux, et paraissent blancs s'ils sont secs, un peu jaunâtres s'ils sont humides, comme les azotites alcalins.

L'hydrate $\text{Ca} (\text{NO}_2)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ est en prismes incolores, faciles à obtenir avec un développement considérable.

Densité des azotites cristallisés. — J'ai pris les densités d'un certain nombre de ces sels, par la méthode du flacon, en ayant soin d'aspirer longtemps les bulles d'air restées

adhérentes; le liquide utilisé était le pétrole desséché par contact prolongé avec des filaments de sodium. Je transcris les résultats de ces déterminations, rapportées à l'eau à 0° pour le sel à 0°.

Pour les sels anhydres :

AgNO ²	4,542	NaNO ²	2,168
KNO ²	1,912	Ba(NO ²) ²	3,52

Ces nombres sont relatifs aux sels fondus, sauf pour le sel d'argent (cristallisé).

Parmi les sels hydratés, j'ai étudié seulement les suivants :

Ba(NO ²) ² H ² O	3,109	Ca(NO ²) ² 4H ² O	1,674
Sr(NO ²) ² H ² O	2,408	LiNO ² H ² O	1,615

Points de fusion. — On peut déterminer seulement les points de fusion des azotites de potassium, sodium et baryum; les autres se décomposent avant de fondre.

Les recherches antérieures de Divers ⁽¹⁾ et d'Arndt ⁽²⁾ avaient donné les chiffres suivants : 213° pour NaNO² et 220° pour Ba(NO²)²; une expérience préliminaire m'avait conduit à un nombre voisin de 300° pour KNO². Ayant ainsi des valeurs approchées, j'ai repris ces déterminations en fondant les sels anhydres dans un creuset d'argent, au milieu d'un four à résistance électrique dont le régime avait été étudié au préalable. Lorsque la température avait atteint un point voisin du point de fusion, j'introduisais le creuset dans le four avec sa charge et arrêtais le courant dès la fusion obtenue; j'observais alors le refroidissement au moyen d'un couple thermo-électrique cuivre-constantan, étalonné par comparaison directe entre 0° et 360° avec un thermomètre Baudin.

⁽¹⁾ *Journ. of. Chem. Soc.*, t. LXXV, 1899, p. 86.

⁽²⁾ *Zeits. f. anorg. Ch.*, t. XXVII, 1901, p. 341.

J'évitais la surfusion en ensemençant le liquide avec des cristaux, le palier durait au moins 3 minutes. Le couple était protégé par un tube de verre ordinaire qui n'est pas attaqué, au moins au cours de quelques expériences de cette nature par les azotites fondus (1). J'ai obtenu ainsi 297°,5 pour KNO_2 , 217° pour NaNO_2 et 217° pour $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$, ce dernier nombre présentant une légère incertitude par suite de la décomposition commençante du sel.

Ayant accidentellement mélangé des azotites de sodium et de baryum, j'en ai profité pour déterminer, par la même méthode d'analyse thermique, la température d'eutexie de ce mélange, soit 136°.

Les azotites fondus ont une coloration jaune très belle, semblable à celle des solutions aqueuses, mais plus foncée.

CHAPITRE IV.

Solutions aqueuses des azotites.

Détermination des courbes de solubilité des azotites alcalins et alcalino-terreux. — On ne possède que des indications isolées sur la solubilité de ces sels dans l'eau; Divers (2) a donné pour le sel sodique 83,3 pour 100 d'eau à 15°, et pour le sel de potassium environ 300 pour 100 à la température ordinaire. Vogel (3) indique celle de l'azotite de baryum, entre 0° et 35°, dans l'eau, et vers 20° pour les mélanges d'eau et d'alcool.

J'ai entrepris ces déterminations de façon systématique. Pour les températures supérieures à 0°, la solution, avec

(1) Le verre vert et le verre de Thuringe résistent également à l'attaque, tandis que le verre d'Iéna s'altère dans ces conditions.

(2) *J. Chem. Soc.*, t. LXXV, 1899, p. 85.

(3) *Zeits. f. anorg. Chem.*, t. XXV, 1903, p. 389.

un grand excès de sel solide, était placée dans un thermostat constitué par un bain d'eau chargée de chlorure de calcium agité constamment par une circulation d'air qui le traversait dans toute sa hauteur bulle à bulle. L'équilibre s'établit en 30 minutes au plus, à condition d'agiter fréquemment la solution.

Au-dessous de 0° , j'utilisais l'analyse thermique : la solution était enfermée dans un tube à essais avec un thermomètre et un agitateur en nickel, refroidie extérieurement, avec interposition d'un matelas d'air, par le mélange de neige carbonique et d'acétone. Il suffisait de faire une lecture de température toutes les 30 secondes.

En général, comme les solutions sont assez visqueuses, il y a une tendance marquée à la surfusion. Si le solide produit est de la glace, la surfusion est relativement peu importante (1° au plus) et n'influe guère : par suite de la grande chaleur de fusion de la glace, la recalescence atteint à peu près la température qu'on aurait dû observer normalement. Dans d'autres cas (KNO_3), la surfusion est notable et s'accompagne d'une recalescence inférieure à la température réelle de l'équilibre. J'ai évité cet inconvénient en laissant réchauffer après cristallisation les solutions surfondues à 4° ou 5° au-dessus du point de cristallisation cherché et en recommençant une nouvelle courbe de refroidissement; d'ordinaire la surfusion ne se produisait plus.

Pour analyser les solutions, je prélevais une prise que je pesais et dans laquelle je titrais l'azotite par le permanganate. J'ai contrôlé sur quelques essais qu'il n'y avait pas d'inconvénients à doser l'eau par différence; à cet effet, j'ai dosé $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ à l'état de sulfates, ou bien je dosais l'azote par la méthode nitrométrique, ou enfin j'évaporais à sec une prise (NaNO_3), et après dessiccation à 110° , je titrais l'azotite dans le résidu solide.

Diagramme $\text{KNO}^2 - \text{H}^2\text{O}$ (fig. 2). — Je donne ici les chiffres qui m'ont permis de construire le diagramme.

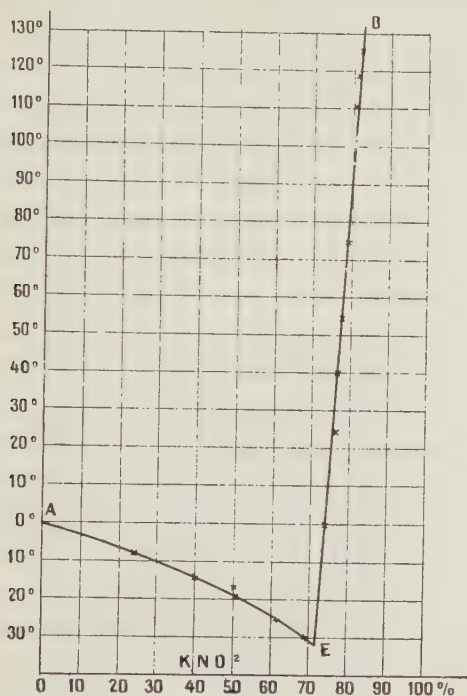


Fig. 2. — Diagramme $\text{KNO}^2 - \text{H}^2\text{O}$.

Branche AE (dépôt de glace) :

Températures.....	-4°, 1.	-7°, 6.	-13°, 8.	-18, 6.
KNO^2 ‰ (solut.).....	16, 1	24, 1	40, 2	50, 1
Températures.....	-24°, 6.	-30°, 0	-31°, 6.	
KNO^2 ‰ (solut.).....	61, 7	69, 8	71, 8	

Branche EB (dépôt de sel anhydre) :

Températures.....	-6°, 5.	0°.	+25°.	40°.	55°, 5.
KNO^2 ‰ (solut.).....	73, 2	73, 6	75, 75	77, 0	77, 5
Températures.....	75°.	100°.	111°.	119°.	125°.
KNO^2 ‰ (solut.).....	78, 6	80, 5	80, 7	81, 15	81, 8

La solution saturée bout à 132° sous $758^{\text{mm}},5$. Les coordonnées eutectiques, déterminées par intersection des deux courbes et par contrôle de l'invariance sur la solution correspondante, sont $71,8$ pour 100 de sel; $28,2$ pour 100 d'eau, et $-31^{\circ},6$.

La courbe permet d'interpoler les valeurs de la solubilité du sel rapportées à 100 parties d'eau pure :

0° .	10° .	20° .	30° .	40° .	50° .	60° .
281	291	302	313	325	337,5	351
70° .	80° .	90° .	100° .	110° .	120° .	130° .
365	380	396	413	432	451	473

Formule g pour $100 = \frac{600t + 656600}{-6t + 2334}$ (t entre -30° et $+130^{\circ}$).

J'indique aussi la densité des solutions de ce sel à $17^{\circ},5$, prise par rapport à l'eau à 0° par la méthode du flacon :

Densités.....	1,1338.	1,2542.	1,3343.	1,5365.	1,6464.
Sel % (solut.)....	20,7	36,3	48,3	64,6	74,5 (sat.)

L'interpolation de ces chiffres donne :

Densités...	1,049.	1,126.	1,208.	1,295.	1,377.	1,491.	1,599.	1,6464.
Sel % (solut.)	10	20	30	40	50	60	70	74,5

Diagramme $\text{Na NO}^2 - \text{H}^2\text{O}$ (fig. 3). — Pas d'hydrate, la courbe comprend deux branches :

Branche AE :

Températures.....	$-4^{\circ},5$.	-9° .	$-12^{\circ},5$.	$-15^{\circ},5$ (eutect.)
Na NO^2 % (solut.).....	9,1	23,8	29,6	39,7

Branche EB :

Températures.....	-8° .	0° .	19° .	$52^{\circ},5$.	65° .
Na NO^2 % (solut.).....	40,8	41,9	44,9	51,4	54,6
Températures.....	81° .	92° .	103° .	128° .	
Na NO^2 % (solut.).....	57,9	59,7	62,6	68,7	

L'interpolation graphique donne pour les solubilités rapportées à 100 parties d'eau pure les nombres suivants :

0°.	10°.	20°.	30°.	40°.	50°.	60°.
73	78	84	91,5	98,5	107	116
70°.	80°.	90°.	100°.	110°.	120°.	
125,5	136	147	160,5	178	198,5	

La solution saturée à 20°, qui renferme 45,8 pour 100 de son poids de sel, a une densité de 1,3585; la solution

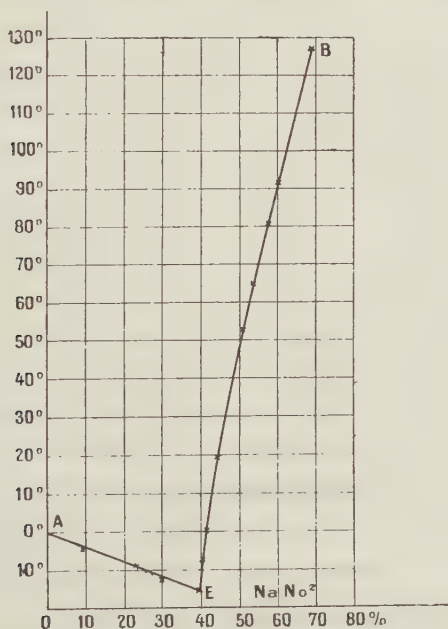


Fig. 3. — Diagramme $\text{NaNO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

mixte d'azotite et d'azotate du même sel, qui, à sa teneur de saturation, renferme 23,3 pour 100 de NaNO_3 et 32,15 pour 100 de NaNO_2 , a une densité un peu plus élevée : 1,4579 à 18°. La solution saturée bout à 128° sous 761^{mm},5.

Diagramme $\text{Li NO}^2\text{—H}^2\text{O}$ (fig. 4). — Quatre branches dont celle correspondant au sel anhydre est inaccessible à cause de l'hydrolyse des solutions très concentrées qui est notable vers 85° .

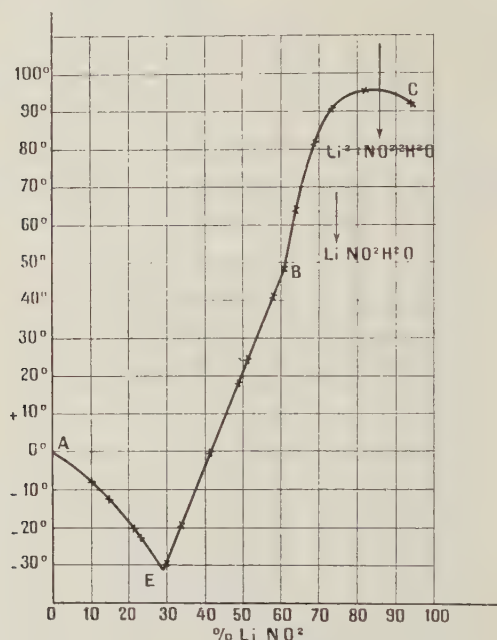


Fig. 4. — Diagramme $\text{Li NO}^2\text{—H}^2\text{O}$.

Branche AE (apparition de la glace) :

Températures...	$-7^\circ,5$	$-11^\circ,7$	-21°	$-22^\circ,6$	$-28^\circ,8$
Sel anhydre % (solut.)..	11,1	15,0	21,2	22,5	29,0

Branche EB (apparition de $\text{Li NO}^2\text{H}^2\text{O}$) :

Tempér.	$-19^\circ,3$	0°	25°	19°	$38^\circ,5$	42°	49°
Li NO^2 %..	33,9	41,5	50,9	48,9	55,5	56,9	60,6

Branche BC [apparition de $\text{Li}^2(\text{NO}^2)^2\text{H}^2\text{O}$] :

Températures...	65°	$81^\circ,5$	91°	96°	$92^\circ,5$
Li NO^2 pour 100...	63,8	68,7	72,4	91,8	94,3

Les coordonnées du point E sont $-31^{\circ},3$ et $29,4$ pour 100. Un mélange à $30,1$ pour 100, très voisin de l'eutectique, mais correspondant à la branche AE, a donné $-28^{\circ},8$ pour la solidification commençante et $-30^{\circ},8$ pour le point d'eutexie. Le nombre donné $-31^{\circ},3$ correspond à l'extrapolation des deux courbes AE et BE, et aux valeurs de la température eutectique données par les mélanges à $22,5$ et $34,3$ pour 100 de sel (respectivement $-31^{\circ},5$ et $-31^{\circ},1$). Les coordonnées du point de transition B ont été obtenues par extrapolation des deux courbes, l'intersection se faisant tout près du point 49° et $60,6$ pour 100 obtenu expérimentalement; à 2° et 1 pour 100 près, ces coordonnées sont : $49^{\circ},5$ et $61,2$ pour 100.

Je donne ici les valeurs de la solubilité de l'hydrate $\text{Li NO}^2 \text{H}^2 \text{O}$ pour 100 d'eau entre 0° et 50° , calculées d'après la courbe du diagramme :

Températures.....	0° .	10° .	20° .	30° .	40° .	50° .
$\text{Li NO}^2 \text{H}^2 \text{O}$ pour 100 d'eau.	125	156	189	242	316	459

La solution saturée à 19° a une densité de $1,3186$ et renferme $48,9$ pour 100 de Li NO^2 .

Diagramme Ba $(\text{NO}^2)^2 - \text{H}^2 \text{O}$ (fig. 5). — La branche correspondant au sel anhydre n'a pu être obtenue à cause de la tension de vapeur élevée des solutions; la solution saturée en hydrate et en équilibre avec celui-ci bout à 114° sous $769^{\text{mm}},5$.

J'ai obtenu les chiffres suivants :

Branche AE :

Températures.....	$-1^{\circ},7$.	$-3^{\circ},2$.	$-5^{\circ},8$.
Pour 100.....	9,2	19,5	33,1

Branche EB :

Tempér.	$-4^{\circ},3$.	20° .	43° .	61° .	71° .	80° .	92° .	110° .
Pour 100..	34,9	40,3	50,3	58,6	61,7	67,3	71,7	82

J'ai reproduit sur le diagramme, en les entourant d'un cercle, les chiffres obtenus par Vogel (1).

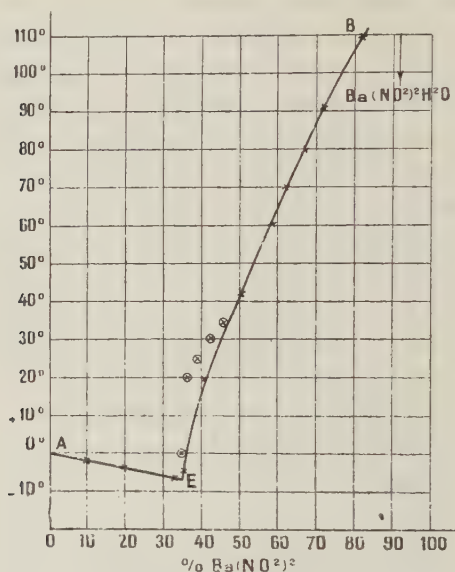


Fig. 5. — Diagramme $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Les coordonnées du point eutectique déterminées directement pour la température, et par extrapolation des courbes pour la teneur, sont $-6^{\circ},5$ et $34,5$ pour 100 de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

En calculant la solubilité pour 100 d'eau de l'hydrate $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ on obtient :

Tempér....	0°.	10°.	20°.	30°.	40°.	50°.	60°.
Pour 100.....	63,5	69,5	79,5	93	113	136	170
Températures....	70°.	80°.	90°.	100°.	110°.		
Pour 100.....	202	254	331	461	765		

J'ai essayé de fondre l'hydrate en tube scellé au sein

(1) *Zeitsch. f. anorg. Chem.*, t. XXXV, 1903, p. 389.

d'un bain de paraffine permettant d'atteindre 250° ; la fusion était totale à 184° . Le point dont les coordonnées sont 184° et 92,7 pour 100 de $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ est donc un point du diagramme, mais il n'est pas sur le prolongement de la courbe EB; il faut en conclure que celle-ci coupe la branche correspondant au sel anhydre en un point de transition. L'hydrolyse du sel à cette température est sensible.

La solution saturée à 17° , qui renferme 40 pour 100 de $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$, a une densité de 1,4897 par rapport à l'eau à 0° .

Diagramme $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ (fig. 6). — Puisqu'il n'existe qu'un hydrate $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, le diagramme

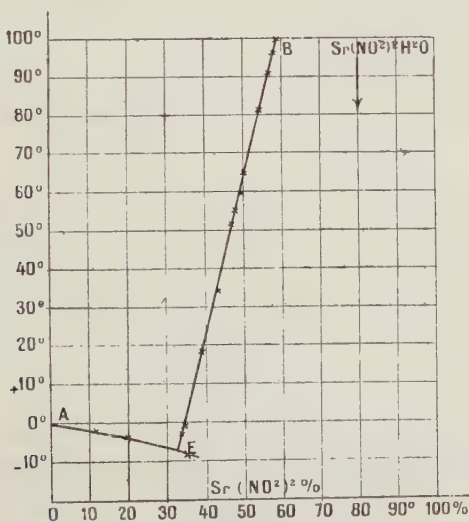


Fig. 6. — Diagramme $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$.

devrait avoir trois branches, celle qui correspond au sel anhydre est inaccessible à cause de la tension de vapeur élevée des solutions.

J'ai obtenu les chiffres suivants :

Branche AE :

Températures....	-1°, 3.	-3°, 1.	-7°, 7.
Pour 100.....	11,3	19,6	35,5

Branche EB :

Températures..	-2°, 3.	-0°, 3.	19°.	35°.	52°, 5.	56°.
Pour 100.....	33,4	34,5	39,3	43,1	46,5	48,2

Températures...	60°, 5.	65°, 5.	82°, 5.	92°.	98°.
Pour 100.....	49,3	50,7	54,0	56,6	58,1

Le diagramme construit ainsi a donné pour l'eutectique les chiffres suivants : température, $-6^{\circ},8$, teneur en $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2$ pour 100 de solution, 32,8. La sursaturation de la solution à 35,0 pour 100 a permis de prolonger la branche AE au delà du point eutectique, lequel se trouve ainsi mieux déterminé.

La solubilité de l'hydrate $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pour 100 d'eau est :

0°.	10°.	20°.	30°.	40°.	50°.	60°.	70°.	80°.	90°.	100°.
58,9	67,6	75,5	84	94	105	116	130	145	162	182

En appelant q la quantité d'hydrate dissoute dans 100 parties d'eau, on a la formule d'interpolation

$$q = \frac{675460 + 4840t}{11.196 - 48,4t}$$

valable entre 0° et 100° .

La solution saturée bout à $112^{\circ},5$ sous 763^{mm} et subit une hydrolyse notable, quoique lente, dans ces conditions.

La solution saturée à 19° , qui renferme 39,3 pour 100 de sel anhydre, a, par rapport à l'eau à 0° , une densité de 1,4461.

En utilisant ce chiffre, et la solubilité, donnée par Vogel, de $62^{\text{g}},83$ de monohydrate à $19^{\circ},5$ pour 100^{cm^3} de

solution, on trouve une teneur de 39,5 de $\text{Sr}(\text{NO}^2)^2$ pour 100 de solution, ce qui est bien d'accord avec mes observations.

J'ai enfin entrepris la fusion de l'hydrate en tube scellé : la fusion paraît totale à 243° , mais l'hydrolyse du sel est très importante.

De même que les solutions d'azotite de baryum, celles-ci sont très visqueuses et se sursaturent avec une grande facilité.

Diagramme $\text{Ca}(\text{NO}^2)^2 - \text{H}^2\text{O}$ (fig. 7). — Il devrait comporter quatre branches de courbe correspondant

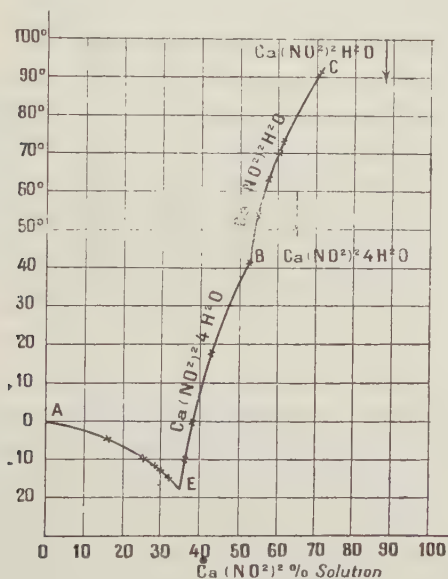


Fig. 7. — Diagramme $\text{Ca}(\text{NO}^2)^2 - \text{H}^2\text{O}$.

à la glace (AE), à l'hydrate $\text{Ca}(\text{NO}^2)^2 / 4 \text{H}^2\text{O}$ (EB), à l'hydrate $\text{Ca}(\text{NO}^2)^2 \text{H}^2\text{O}$ (BC) et au sel anhydre : cette dernière est inaccessible à cause de l'hydrolyse des solutions dès 100° .

Le diagramme a été obtenu d'après les chiffres suivants :

Branche AE :

Températures..	-4°.	-9°,3.	-11°,5.	-12°,5.	-14°,5.
Pour 100.....	16,7	25,5	28,4	29,5	32,0

Branche EB :

Températures.....	-9°,5.	0°.	18°,5.	42°.
Pour 100.....	36,2	38,3	43,0	51,8

Branche BC :

Températures..	54°.	64°.	70°.	73°.	91°.
Pour 100.....	55,2	58,4	60,3	61,5	71,2

Les coordonnées eutectiques déterminées par intersection des courbes pour la teneur, et par les courbes de refroidissement pour la température, sont $-17^{\circ},5$ et 35 Ca (NO²)² pour 100 de solution. Celles du point de transition B, déterminées par intersection des courbes d'équilibre, sont $44^{\circ} \pm 2^{\circ}$ et $53,5 \pm 1,0$ pour 100.

La solution saturée à 16° a une densité de 1,4205 par rapport à l'eau à 0° (teneur 42,3 Ca (NO²)² pour 100 de solution).

Phénomènes de sursaturation. — On peut observer un premier groupe de phénomènes de sursaturation en filtrant à chaud une solution concentrée d'un azotite alcalino-terreux ou d'azotite de lithium; la liqueur devient très visqueuse par refroidissement lent et reste sans cristalliser pendant des mois entiers, tant qu'on n'y introduit pas de germes; on peut même la transvaser et la filtrer plusieurs fois sans la faire cristalliser. Ces solutions, refroidies avec précaution à -80° , donnent un verre jaunâtre solide, qui ne cède pas sous la pression d'un agitateur.

Sur les solutions sursaturées et froides de ces azotites,

j'ai entrepris des essais de cristallisation qui sont résumés dans le Tableau ci-dessous :

Azotite sursaturé.	Ba.	Sr.	Ca.	Li.
Germe essayé :				
Ba(NO ²) ² H ² O.....	Crist.	Crist.	Rien	Rien
Sr(NO ²) ² H ² O.....	Id.	Id.	Id.	Id.
Ca(NO ²) ² 4 H ² O.....	Rien	Rien	Crist.	Id.
Ba(NO ²) ² , Sr(NO ²) ² , Ca(NO ²) ² ...	Id.	Id.	Rien	Id.
Li(NO ²) H ² O.....	Id.	Id.	Id.	Crist.
Li ² (NO ²) ² HO.....	Id.	Id.	Id.	Rien
LiNO ³	Id.	Id.	Id.	Id.
KNO ³ ou NaNO ³	Id.	Id.	Id.	Id.

Il en résulte que l'isomorphisme des hydrates



est prouvé.

J'ai observé aussi la vitesse de cristallisation : une solution sursaturée occupant environ 2^{cm} dans un tube à essais etensemencée à la surface mettait de 2 à 5 minutes pour cristalliser jusqu'à la teneur d'équilibre; il y a donc des résistances passives très notables, qui s'expliquent par la grande viscosité des solutions. Cette viscosité semble due à la fois à la concentration saline et à la nature du sel dissous, l'ion NO² semblant contribuer à l'augmenter considérablement.

On peut aussi observer des phénomènes de sursaturation au refroidissement des solutions à basse température; en agitant constamment, ainsi que je l'ai fait pour la détermination des diagrammes eau-azotite, on observe fréquemment des recalescences qui atteignent parfois plusieurs degrés. Je signale seulement le plus singulier de ces phénomènes, parce qu'il constitue une observation à peu près sans analogues.

Il s'agissait d'une solution d'azotite de strontium faiblement hypereutectique [teneur eutectique 32,8

pour 100 de $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2$, teneur de l'échantillon 34,5 pour 100]. Par refroidissement la cristallisation aurait dû se faire à $-0^{\circ},3$; en réalité, j'ai dépassé successivement la courbe BE du diagramme et le prolongement de AE (*fig. 6*); puis la glace s'est formée, déterminant une faible recalescence. Après nouvelle chute de température, la solution a présenté une seconde recalescence qui a relevé

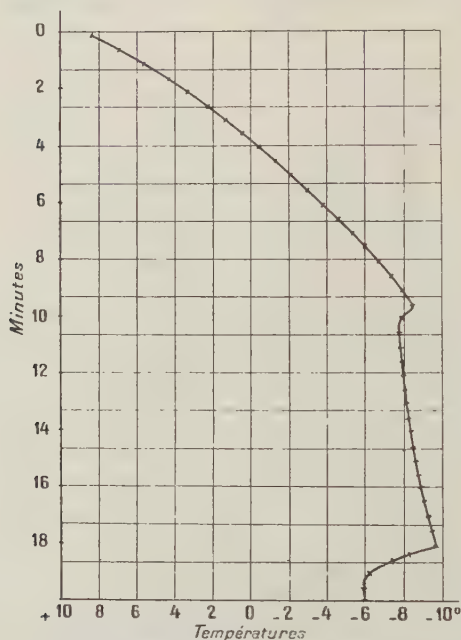


Fig. 8. — Courbe de refroidissement d'une solution de $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2$.

la température au-dessus de la première, puis le refroidissement s'est effectué normalement jusqu'à l'eutectique. La courbe reproduite ici ne donne pas la fin de la courbe avec le palier eutectique à $-6^{\circ},8$ (*fig. 8*).

CHAPITRE V.

**Équilibres entre les azotites, l'eau
et diverses autres substances.**

Dans ce Chapitre seront exposés les résultats de mes expériences sur la solubilité d'azotites divers dans des solutions d'autres sels; elles se rattachent à deux catégories d'opérations : 1^o cristallisations fractionnées des solutions d'azotite de sodium ordinaire du commerce; 2^o obtention des azotites purs par double décomposition avec l'azotite d'argent. J'ai fait l'étude systématique des équilibres suivants : 1^o eau, azotite de sodium, azotate de sodium; 2^o azotite d'argent, azotite alcalin ou alcalino-terreux, eau.

Équilibres du système eau. Azotite de sodium. Azotate de sodium (fig. 9). — Il est intéressant de connaître la solubilité de l'azotite de soude dans les solutions d'azotate en vue de la séparation des mélanges de ces deux sels, qui s'accompagnent toutes les fois qu'on calcine l'azotate pour préparer l'azotite. J'ai entrepris la détermination des isothermes du liquidus du système ternaire $H^2O - NaNO^2 - NaNO^3$ entre 0^o et 103^o. Pour cela, je laissais en contact les solutions à teneur variable d'un des sels avec un excès de l'autre sel solide, en agitant souvent, et en laissant la température invariable au moyen d'un thermostat à eau ou à solution de chlorure de calcium au-dessus de 70^o. Les dosages étaient faits en évaporant une quantité pesée de solution, d'où la quantité d'eau; l'azotite était obtenu par titrage au permanganate de potassium, et l'azotate par différence, avec contrôle de quelques-uns de ces dosages, au moyen du procédé nitrométrique de Schlœsing et Grandeau.

Le résultat, obtenu d'après les chiffres suivants, est le diagramme de la figure 9, où l'on a porté en abscisses les teneurs en azotate, en ordonnées celles en azotite,

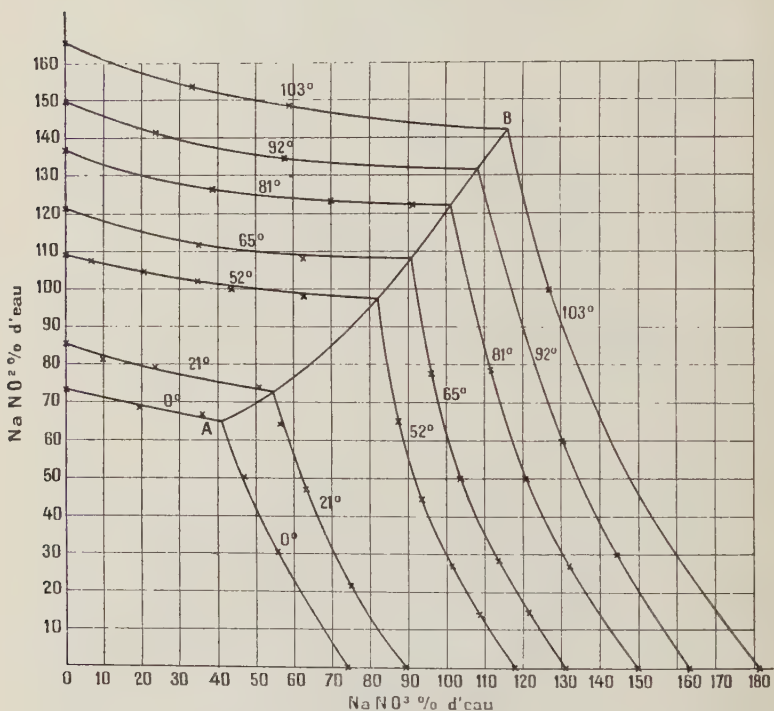


Fig. 9. — Diagramme $\text{NaNO}_2 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

rapportées à 100 parties d'eau. Les astérisques correspondent aux coordonnées invariantes.

0°	Azotite.	73	68,5	67,1	64,9*	50,3	30,2	0
	Azotate.	0	19	36,3	41,7	46,8	55,4	74,2
21°	Azotite.	84,75	81,1	79,7	73,8	73,1*	64,2	46,8
	Azotate.	21,6	0					
	Azotite.	0	9,6	23,5	50,8	54,5	56,7	62,8
	Azotate.	74,7	89,3					

32°	{	Azotite.	{	108,8	107,9	104,3	101,8	99,5	98,0	97,8*
				65,2	44,2	27,2	14,7	0		
	{	Azotate.	{	0	6,7	20,6	34,5	43,2	62,6	82,0
				88,0	92,9	101,4	109	118		
65°	{	Azotite.	{	120,7	111,5	108,5	107,8*	78,3	49,5	28,4
				14,7	0					
	{	Azotate.	{	0	34,8	62,8	90,6	96	104,1	113,4
				121,4	131					
81°	{	Azotite.	{	137,1	125,7	122,7	122,6*	79,1	50	
				27,2	0					
	{	Azotate.	{	0	38,8	69,8	101	111,5	121	
				131,7	150					
92°	{	Azotite.	{	149,7	141,2	134,6	132,3*	60,2	30,3	
				0						
	{	Azotate.	{	0	23,6	57,6	107,8	130,6	145	
				163,5						
103°	{	Azotite.	{	166	153,3	148,8	142,4*	100	60,1	
				0						
	{	Azotate.	{	0	33,2	58,8	116	126,8	142,9	
				181,2						

La courbe AB, lieu des points où coexistent les deux sels solides en équilibre avec la solution, présente une courbure notable avec concavité vers l'axe des teneurs en azotite, et l'on peut lui mener une tangente qui passe par l'origine. Il en résulte qu'on pourra, théoriquement, parvenir à séparer les deux sels en solution mixte au moyen d'une alternance convenable de chauffes et de refroidissements avec des périodes de vaporisation isothermique.

Solubilité de l'azotite de sodium dans les solutions de sulfate. — L'azotite commercial impur renferme des quantités notables de sulfate, il était donc intéressant de connaître en gros l'influence de ce sel sur la solubilité

de l'azotite. J'ai fait la détermination du point de saturation par rapport à chacun des deux sels à 16° : pour 100 parties d'eau, il y a 11,8 Na^2SO^4 et 53,9 Na NO^2 , les chiffres obtenus restant constants après 24 heures de contact et agitation. La solubilité de l'azotite pur dans l'eau, à cette température, étant de 81,6 pour 100, on voit l'influence énorme du sulfate pour abaisser la solubilité de l'azotite. Il y a donc avantage à partir des solutions sulfatiques pour la purification du sel par cristallisations; c'est d'ailleurs le cas rencontré d'ordinaire dans cette opération.

Équilibres des systèmes Ag NO^2 , X NO^2 , H^2O ($\text{X} = \text{K}, \text{Na}, \text{Li}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$). — Puisque la préparation des azotites purs met en présence l'azotite d'argent et les azotites alcalins ou alcalino-terreux, et qu'il existe des sels doubles tels que $\text{K}^2\text{Ag}^2(\text{NO}^2)^4\text{H}^2\text{O}$, il était intéressant de rechercher systématiquement les conditions d'existence et de stabilité de ces sels doubles. Mais on ne peut opérer à température supérieure à 35° à cause des phénomènes d'hydrolyse présentés par l'azotite d'argent; je me suis donc borné à la détermination correspondante à la température ordinaire.

Les solutions étaient enfermées dans des tubes à essais scellés pour éviter tout contact avec des matières organiques, et agitées fréquemment; les dosages étaient faits au moins 3 mois après la préparation des liqueurs. A cet effet, on prélevait une prise de poids connu, on dosait l'azotite total par le permanganate, l'argent par précipitation à l'état de chlorure et l'eau par différence, parce qu'il n'existe aucune méthode permettant de l'obtenir simplement de façon directe. J'ai vérifié sur plusieurs prises, par dosage nitrométrique de l'azote, que cette manière d'opérer n'avait pas d'inconvénients.

Comme on le verra par les diagrammes, il n'existe de

sel double que pour le potassium, le sodium et le baryum. Par suite, il y a au maximum deux points invariants pour chaque courbe : l'un où coexistent le sel double et l'azotite alcalin ou alcalino-terreux, facile à obtenir, puisqu'il suffit de mettre avec l'eau un excès suffisant des deux sels solides, l'autre où coexistent le sel double et l'azotite d'argent, plus difficile à déterminer. Pour l'obtenir, je mettais le sel double dans une solution d'azotite alcalin ou alcalino-terreux de teneur peu inférieure à celle d'équilibre pour le point invariant (eau pure dans le cas du potassium).

Dans tous les cas, les solutions d'azotite d'argent dans les azotites précités sont d'une belle teinte jaune d'or, différente de la nuance des solutions d'azotites purs. L'accroissement de solubilité de l'azotite d'argent est énorme : l'eau pure dissout, à $13^{\circ},5$, 0,29 pour 100, AgNO_2 ; saturée de KNO_2 , cette eau en dissout alors 26 pour 100; la solubilité est presque centuplée.

Diagramme $\text{KNO}_2 - \text{AgNO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (*fig. 10*). — Il a été établi à $13^{\circ},5$ et à 25° ; les coordonnées invariantes sont à

$13^{\circ},5$	$\left\{ \begin{array}{l} 18\% \text{ KNO}_2 \\ 2,36\% \text{ AgNO}_2 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{AgNO}_2 \text{ et} \\ \text{sel double} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 276\% \text{ KNO}_2 \\ 26,3\% \text{ AgNO}_2 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Sel double} \\ \text{et KNO}_2 \end{array} \right\}$
25°	$\left\{ \begin{array}{l} 23,1\% \text{ KNO}_2 \\ 5,3\% \text{ AgNO}_2 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{AgNO}_2 \text{ et} \\ \text{sel double} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 279\% \text{ KNO}_2 \\ 39,3\% \text{ AgNO}_2 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Sel double} \\ \text{et KNO}_2 \end{array} \right\}$

Le sel double a un domaine de stabilité très étendu; on peut le préparer en beaux cristaux par dissolution de l'azotite de potassium dans les deux tiers ou la moitié de son poids d'eau, puis addition d'azotite d'argent à la solution chauffée vers 50° - 60° au bain-marie. Par refroidissement, la cristallisation de sel double se développe lentement et est complète au bout de 8 jours; les eaux mères peuvent servir à une nouvelle préparation.

Le sel double a pour formule $K^2 Ag^2 (NO^2)^4 H^2 O$, et a déjà été étudié par Fischer (1), Hanpe (2) et Fock (3).

Je l'ai analysé : une prise de $312^{mg},7$ renfermait

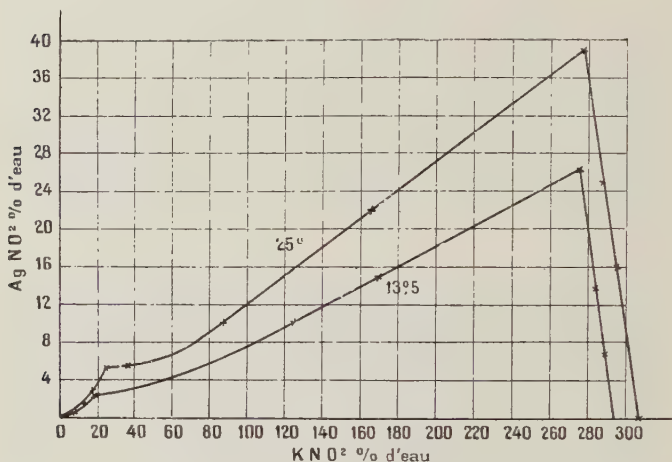


Fig. 10. — Diagramme $AgNO_2-KNO_2-H^2O$.

$116^{mg},6$ de NO^2 (calculé $116,0$) et a donné $180^{mg},4$ de $AgCl$ (calculé $180,9$); la formule précitée est donc confirmée.

La densité à 0° par rapport à l'eau à 0° du sel solide est $2,868$. Le sel se déshydrate totalement à froid sur P^2O^5 dans le vide de la trompe à mercure; après déshydratation, il se décompose à 100° dans le vide, en se comportant comme un mélange des sels composants, et présente les réactions décrites au Chapitre VI.

Chauffé avec précautions (hydraté), il fond dans son eau de cristallisation et donne un liquide brun; la décomposition se produit ensuite avec perte d'eau, d'acide azotique et de vapeurs nitreuses.

(1) *Pogg.*, t. LXXIV, 1848, p. 120.

(2) *Liebig's Annalen*, t. CXXV, 1863, p. 352.

(3) *Z. f. Kryst.*, t. XVII, 1889, p. 177.

Diagramme Na NO^2 , Ag NO^2 , H^2O (fig. 11). — A été déterminé à 14° et à 22° ; les coordonnées invariantes sont à

14°	$\left\{ \begin{array}{l} 55,0\% \text{ NaNO}^2 \\ 15,2\% \text{ AgNO}^2 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ag NO}^2 \text{ et} \\ \text{sel double} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 74,7\% \text{ NaNO}^2 \\ 11,3\% \text{ AgNO}^2 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na NO}^2 \text{ et} \\ \text{sel double} \end{array} \right\}$
22°	$\left\{ \begin{array}{l} 58,3\% \text{ NaNO}^2 \\ 21,5\% \text{ AgNO}^2 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ag NO}^2 \text{ et} \\ \text{sel double} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 78,3\% \text{ NaNO}^2 \\ 13,4\% \text{ AgNO}^2 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na NO}^2 \text{ et} \\ \text{sel double} \end{array} \right\}$

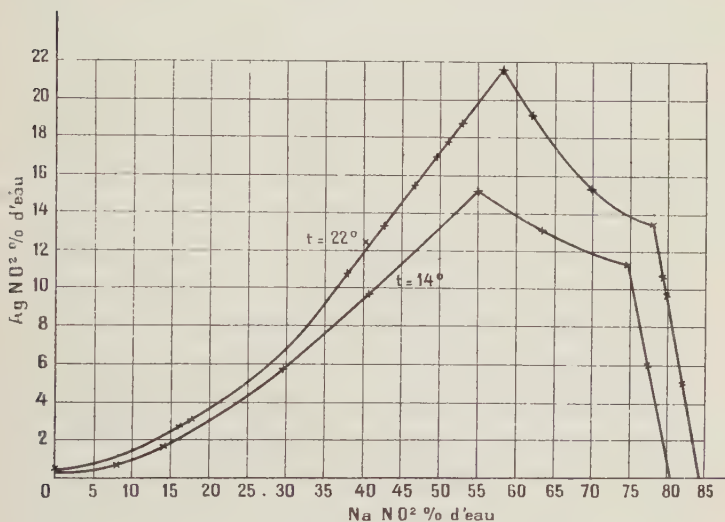


Fig. 11. — Diagramme Ag NO^2 — Na NO^2 — H^2O .

Le sel double s'obtient en dissolvant 2 parties d'azotite de soude dans 3 parties d'eau, ajoutant à la solution chauffée au bain-marie vers 50° - 60° de l'azotite d'argent tant qu'il s'en dissout, filtrant et abandonnant à cristallisation. L'analyse confirme la formule



La densité de ce sel est 3,442 à 0° par rapport à l'eau à 0° , et ses propriétés chimiques sont celles du sel potassique.

Diagramme $\text{Li NO}^2 - \text{Ag NO}^2 - \text{H}^2\text{O}$ (fig. 12). — Il a été établi seulement à 14° ; il n'a pas été possible, même en mettant de l'azotite d'argent dans des solutions saturées d'azotite de lithium, de préparer un sel double.

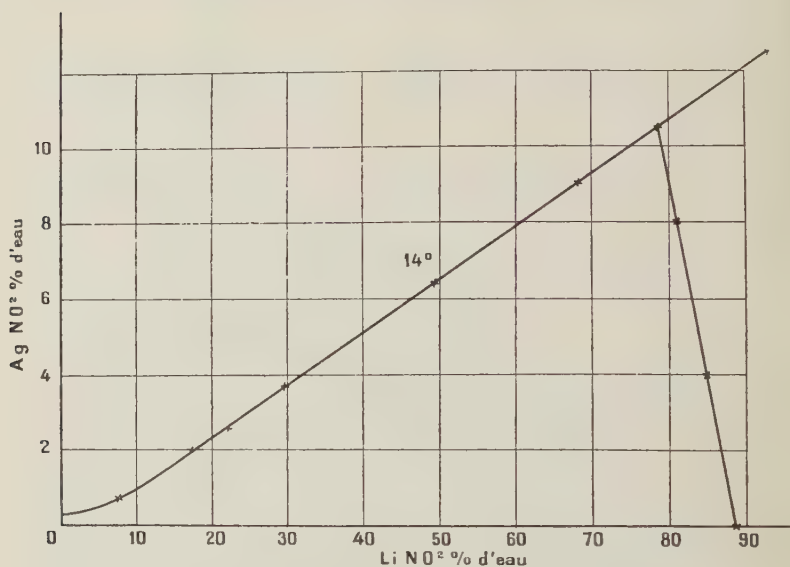


Fig. 12. — Diagramme $\text{Li NO}^2 - \text{Ag NO}^2 - \text{H}^2\text{O}$.

Les coordonnées invariantes sont 10,5 pour 100 de Ag NO^2 et 78,5 pour 100 de Li NO^2 : la courbe d'équilibre solution + Ag NO^2 a été prolongée au point 12,5 pour 100 de Ag NO^2 et 93,4 pour 100 de Li NO^2 .

Diagramme $\text{Ba (NO}^2)^2 - \text{Ag NO}^2 - \text{H}^2\text{O}$ (fig. 13). — A été construit seulement à $13^\circ,5$; le sel double



existe et a un domaine de stabilité assez restreint. Les coordonnées des points invariants sont :



Pour préparer le sel double, il faut saturer vers 50° une solution d'azotite de baryum et y dissoudre à refus à cette température de l'azotite d'argent; filtrer et laisser

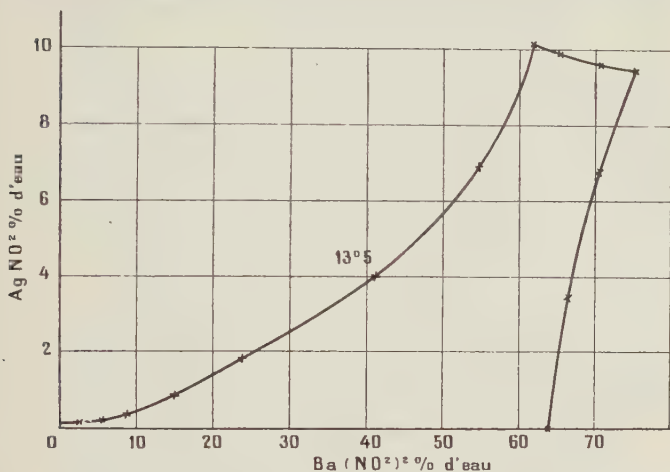


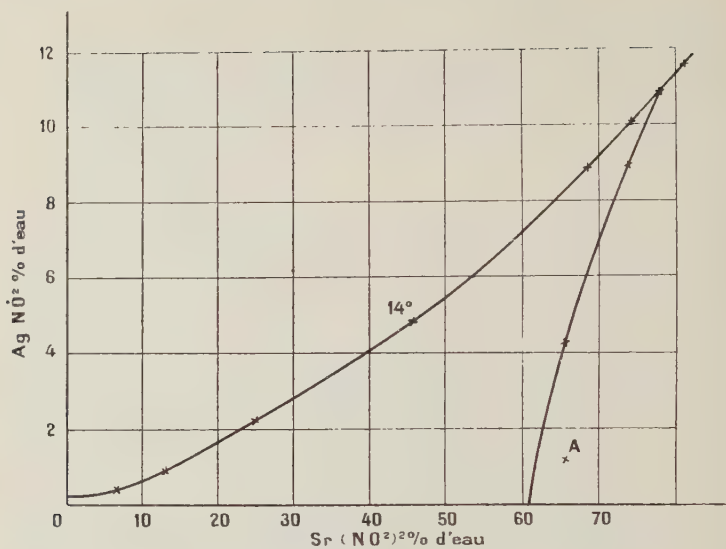
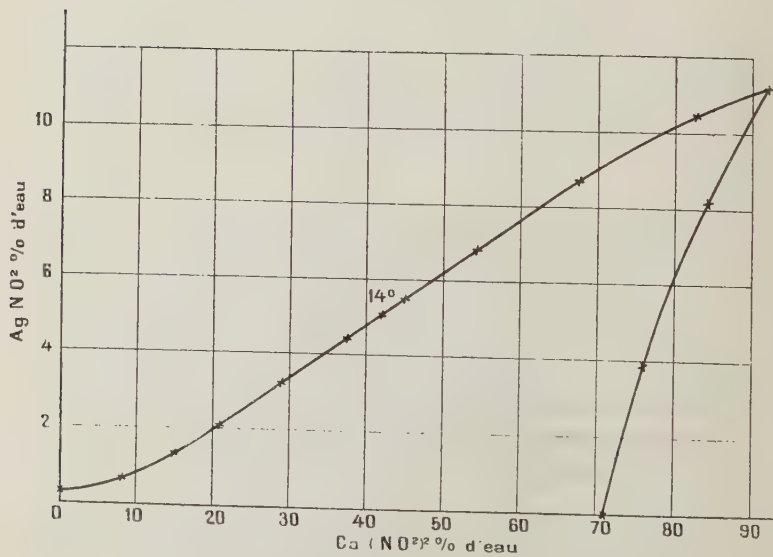
Fig. 13. — Diagramme $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 - \text{AgNO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

lentement refroidir; il ne se dépose rien d'abord, puis le sel double cristallise peu à peu, après plusieurs semaines parfois. Ne pas mettre un grand excès d'azotite d'argent qui cristallise par refroidissement sans donner le sel double.

Diagramme $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2 - \text{AgNO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (fig. 14). — A été construit à 14°; il n'y a pas de sel double.

Le point invariant a pour coordonnées 78,3 pour 100 de $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2$ et 10,9 pour 100 de AgNO_2 . On a marqué sur le diagramme un point A représentant une solution non saturée en azotite d'argent, mais sursaturée en azotite de strontium, et qui s'est maintenue telle pendant 3 mois, malgré l'agitation.

Diagramme $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 - \text{AgNO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (fig. 15). — Pas non plus de sel double à 14°, seule température pour

Fig. 14. — Diagramme $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2\text{—AgNO}_2\text{—H}_2\text{O}$.Fig. 15. — Diagramme $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2\text{—AgNO}_2\text{—H}_2\text{O}$.

laquelle le diagramme ait été établi. La courbe le long de laquelle se dépose l'azotite d'argent présente une inflexion, qui rend le diagramme un peu différent du précédent. Les coordonnées du point invariant sont 92,4 pour 100 de $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ et 11,2 pour 100 de AgNO_2 .

En résumé, il n'y a de sel double, stable à la température ordinaire, et en équilibre avec la solution, que ceux de potassium, sodium et baryum. Les diagrammes précédents permettent de se placer à coup sûr dans les meilleures conditions possibles de préparation.

TROISIÈME PARTIE.

ÉTUDE CHIMIQUE DES AZOTITES.

La littérature chimique des azotites fourmille de contradictions : par exemple, des auteurs leur attribuent une réaction alcaline, d'autres une réaction acide en solution aqueuse. Pour les uns, ce sont des sels oxydables spontanément à l'air ; pour d'autres, ils sont inaltérables. J'ai donc repris l'étude chimique de ces sels, en me plaçant au point de vue de leur stabilité ; je diviserai l'exposé de mes recherches en trois parties : action de la chaleur, action de l'eau, action de l'oxygène.

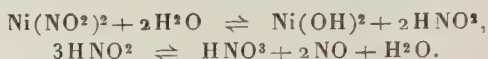
CHAPITRE VI.

Pyrogénéation des azotites anhydres.

Généralités. — Les azotites connus peuvent se répartir en trois groupes principaux. Les uns peuvent se préparer anhydres, ne sont pas hydrolysés par l'eau jusqu'à 100° et se décomposent par pyrogénéation en dégageant de l'azote et du bioxyde d'azote ; ce sont ceux des métaux

alcalins, alcalino-terreux, et probablement, quoique sa stabilité soit beaucoup plus faible, celui de thallium.

D'autres azotites sont fortement hydrolysés, même à froid, et ne peuvent être obtenus anhydres (lorsque c'est possible) qu'en observant des précautions spéciales. Leurs solutions aqueuses concentrées dégagent, souvent même à froid, du bioxyde d'azote provenant de la décomposition de l'acide azoteux mis en liberté :



Parmi ces azotites, on doit citer ceux des ions suivants : Mg, Zn, Gl, Cd, Ni ⁽¹⁾, Mn, Pb, Cu ⁽²⁾, Hg, (Hg²)'.

Enfin d'azotite d'argent forme un type spécial; il peut en effet s'obtenir anhydre avec facilité, et son hydrolyse est lente, même à 100°. Sa pyrogénéation ne donne pas les mêmes produits que celle des sels précédents, mais du métal et du peroxyde d'azote.

Un grand nombre de métaux ne donnent pas d'azotites; ce sont d'abord les métaux à cations trivalents : Al, Ga, In, Co''', Co'', Ni''', Fe''', Fe'', Mn''', Cr''', Cr''; ce sont aussi les métaux à caractère métalloïdique : Bi, V, Ta, Nb, Ti, Zr, Sn, U, Mo, Tu, et les métaux précieux : or, platine et métaux du platine (Os excepté).

Je me suis borné à l'étude des azotites des premier et troisième groupes. J'exposerai mes recherches dans l'ordre suivant : pyrogénéation de l'azotite d'argent; pyrogénéation des azotites alcalins et alcalino-terreux; je donnerai ensuite une conclusion d'ensemble.

A. PYROGÉNATION DE L'AZOTITE D'ARGENT. — L'étude de la décomposition de l'azotite d'argent par la chaleur a été faite par Divers ⁽³⁾, en 1871, et reprise, en collaboration

(¹) Existence douteuse à l'état anhydre.

(²) N'existe pas anhydre.

(³) *J. Chem. Soc.*, t. IX, 1871, p. 85.

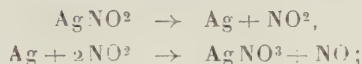
avec Shimidzu (¹), en 1885. Leurs résultats sont les suivants :

1° En creuset ouvert à l'air, le sel dégage des vapeurs nitreuses et perd sa teinte jaune pour devenir gris; il se forme de l'argent et du nitrate. Divers admet qu'il se forme de l'anhydride azoteux



2° En vase clos, mais renfermant de l'air, il y a fixation progressive d'oxygène, surtout aux températures peu élevées; bien qu'il y ait en même temps décomposition et mise en liberté d'argent, le solide augmente de poids;

3° En vase clos et à l'abri de l'air, il se forme des quantités d'azotate plus faibles, et l'on a dégagement de peroxyde d'azote, dont une partie réagit sur l'argent pour donner du nitrate et du bioxyde d'azote. Il n'y a pas d'action entre NO^2 et l'azotite non décomposé; on a donc



4° Lorsque l'azotate s'est formé en grande quantité, il dissout l'azotite en donnant un liquide homogène. Divers admet sans preuve dans ce liquide la présence d'un nitronitrate;

5° En présence de vapeur d'eau, la décomposition se fait au-dessous de 100°, mais reste très lente. Dans le vide sec, et avec une chauffe rapide, on recueille du gaz NO , et l'on peut condenser du peroxyde d'azote; il se produit de l'azotate dont une partie est entraînée mécaniquement au loin dans l'appareil.

J'ai repris ces expériences, en vue de préciser le mécanisme de la décomposition et les phénomènes qui l'accom-

(¹) *J. Chem. Soc.*, t. XLVII, 1885, p. 630.

pagent, en procédant tantôt par des essais isolés, tantôt par des expériences comparatives; j'ai étudié aussi la pyrogénéation en présence d'oxygène ou d'hydrogène.

Appareils employés et méthodes de dosage. — Les appareils étaient, en principe, tout en verre soudé, sans robinets ni mastiquages. Ils comportaient un tube-laboratoire dans lequel était placé un petit tube fermé à un seul bout et renfermant l'échantillon étudié; à ce tube-laboratoire étaient soudées une canalisation comprenant des tubes desséchants à anhydride phosphorique ou à acide métaphosphorique concassé en menus fragments, une jauge de Mac Leod et une trompe à mercure de Guichard. Les desséchants sont destinés à absorber l'eau des soudures. J'ai reconnu, après quelques essais, que l'anhydride phosphorique adsorbe très énergiquement le peroxyde d'azote et l'anhydride azoteux ⁽¹⁾, de là une cause d'erreur que j'ai évitée ensuite en employant l'acide métaphosphorique. Pour protéger le mercure contre l'attaque par le peroxyde d'azote, j'intercalais une colonne de pastilles de potasse.

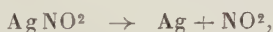
Dans le cas des expériences comparatives, j'utilisais un bloc métallique en fonte (cylindre de 35^{cm} de long, 15^{cm} de diamètre extérieur, avec trou coaxial de 5^{cm}) chauffé électriquement. Les tubes-laboratoires étaient alors juxtaposés par quatre; des essais préliminaires m'ont montré qu'en plaçant dans les quatre tubes le même produit sous le même poids, les phénomènes observés étaient quantitativement identiques.

Pour analyser les résidus solides, je reprenais par l'eau et filtrais; le résidu insoluble était l'argent. Dans la solution je dosais l'azotite par une liqueur titrée de perman-

(¹) Ces gaz ne disparaissent pas totalement après plusieurs heures de chauffe presque à la température de ramollissement du verre, dans un très bon vide ($\frac{1}{30}$ à $\frac{1}{100}$ de millimètre de mercure).

ganate de potassium et l'argent total en le précipitant à l'état de chlorure. Comme vérification, le poids du solide devait être la somme des poids $\text{Ag} + \text{Ag NO}^2 + \text{Ag NO}^3$.

Étude de la réaction principale. — Les observations de mes devanciers m'ayant appris qu'il peut y avoir des réactions secondaires du peroxyde d'azote, il était naturel de chercher à éviter les complications qui en résultent. Pour cela, j'ai chauffé dans le vide sec, à température rapidement croissante de l'azotite cristallisé qui offre une plus faible surface à l'adsorption du peroxyde d'azote. D'ailleurs l'élévation de température peut fondre la masse saline et permet d'éviter cette adsorption. J'ai ainsi porté 155^{mg} du sel cristallisé de 100° à 210° en 1 heure 30 minutes, la trompe à mercure fonctionnant constamment. Par emploi de la jauge de Mac Leod, j'ai vérifié ensuite qu'il ne se dégazeait plus de gaz, même après 5 heures de chauffe entre 100° et 365°. La perte de poids calculée étant, pour la réaction



de 29,87 pour 100, j'ai obtenu 29,10. Le solide résidu ne renfermait qu'une quantité non dosable d'azotate.

D'après les données thermochimiques de Berthelot, la réaction précédente est endothermique : la formation de l'azotite d'argent à partir des éléments dégage 11^{Cal},2⁽¹⁾, tandis que la formation du peroxyde d'azote gazeux absorbe : 1^{Cal},7, à 22°; 7^{Cal},6 à 150° et 7^{Cal},9 à 200°⁽²⁾. Il en résulte pour l'absorption de chaleur due à la réaction de décomposition, en admettant que la chaleur de formation de l'azotite ne varie pas avec la température, les

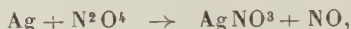
(1) BERTHELOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. IV, 1875, p. 102.

(2) BERTHELOT, *Thermochimie*, t. II, 1897, p. 106.

nombre suivants :

$$12^{\text{Cal}},9 \text{ à } 22^{\circ}; \quad 18^{\text{Cal}},8 \text{ à } 150^{\circ}; \quad 19^{\text{Cal}},1 \text{ à } 200^{\circ}.$$

Etude des réactions secondaires. — Divers a montré déjà que l'argent est transformé en nitrate par le peroxyde d'azote, même à froid et en milieu rigoureusement anhydre. On a la réaction



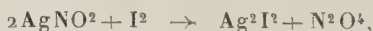
qui se produit encore sous pression inférieure à 2^{mm} de mercure et entre 100° et 150°, ainsi que j'ai eu l'occasion de le constater.

La chaleur de formation du bioxyde d'azote gazeux étant de $-21^{\text{Cal}},6$ à partir des éléments, d'après Berthelot ⁽¹⁾, la réaction précédente est exothermique. Pour N^2O^4 gazeux à 22°, il y a dégagement de $10^{\text{Cal}},5$.

Divers a nié la possibilité de faire réagir le peroxyde d'azote sur l'azotite d'argent suivant la formule



J'ai cependant réussi à l'obtenir dans plusieurs circonstances. Pour cela, j'ai d'abord vérifié quantitativement, par dosage de tous les produits, la réaction de Weltzien ⁽²⁾ entre l'azotite d'argent et l'iode



qui se produit à température ordinaire.

En laissant dans un appareil en verre soudé et clos de l'iode et un excès d'azotite d'argent, je pouvais donc mettre en présence les deux produits AgNO^2 et NO^2 .

L'atmosphère de ces tubes (où l'on a fait le vide avant contact des substances réagissantes) se colore en rou-

⁽¹⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XX, 1880, p. 260.

⁽²⁾ *Pogg. Ann.*, t. CXV, 1860, p. 219.

geâtre par formation de NO^2 ; puis se décolore, surtout si l'azotite est imparfaitement séché et si l'on chauffe vers 40° - 50° .

Pour éviter la présence de l'iode, j'ai également utilisé un appareil tout en verre soudé, représenté figure 16.

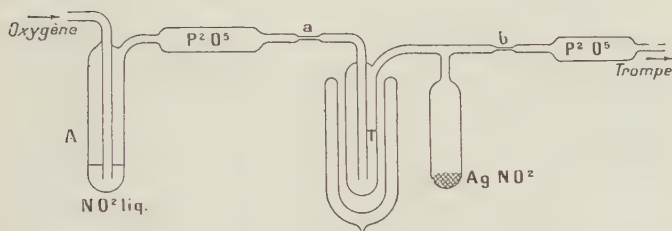


Fig. 16.

Le gaz NO^2 , liquéfié dans un premier tube, était entraîné par un courant d'oxygène bien sec dans le tube T refroidi à -80° . Lorsque la quantité de NO^2 introduite était suffisante, je scellais en *a*, faisais le vide dans l'appareil, le peroxyde restant à -80° , de façon à n'émettre des vapeurs qu'en quantités absolument négligeables. Je scellais enfin en *b* et laissais T revenir à température ordinaire.

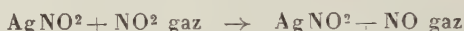
Les résultats obtenus sont les suivants : la réaction est d'autant plus lente que les produits sont plus secs et que le sel est en plus gros cristaux, toutes choses égales d'ailleurs. En condensant les gaz à -80° après réaction, il y a formation d'un liquide bleu intense (N^2O^3) par combinaison de NO produit avec le peroxyde. La réaction est très lente et demande plusieurs semaines pour être très sensible si le sel est en cristaux développés et les produits rigoureusement anhydres, mais elle se produit encore. La transformation se ralentit progressivement; je n'ai pu l'obtenir complète. Je donne ci-dessous les résultats numériques d'une expérience comparative avec le

sel précipité et le sel cristallisé, après 24 jours de contact :

	Sel précipité.	Sel cristallisé.
	mg	mg
Poids employé.....	325,7	323,7
Azotite restant.....	91,3	314,2
» » pour 100.	28,03	97,07
Azotate formé.....	256,5	10,5

Le magma d'azotite et d'azotate provenant de l'attaque du sel précipité adsorbe très énergiquement l'anhydride azoteux en prenant une teinte bleuâtre et ne perd pas son gaz, même après 4 heures à 65° ou 100 heures à froid dans le vide de la trompe à mercure.

Les données thermochimiques déjà utilisées plus haut montrent, qu'à 22°, la réaction



est faiblement endothermique, et absorbe 2^{Cal},4. Il est probable que, lors de la pyrogénéation du sel, qui se fait avec agglomération des cristaux dans un magma d'azotate et azotite fondus ensemble, la surface d'attaque de l'azotite et la lenteur de la réaction précédente l'empêchent d'avoir autant d'influence que celle du peroxyde d'azote sur l'argent réduit formé, surtout si les produits sont bien secs.

Marche de la décomposition — Au début, l'azotite se décompose sans fondre; ses cristaux s'enrobent d'azotate produit par les réactions secondaires, mais tout reste solide. En élevant la température, cette couche superficielle fond, en donnant une solution jaune saturée d'azotite dans l'azotate, et les cristaux s'agglomèrent ensemble, bien que la masse reste hétérogène. Dans des conditions spéciales, on peut arriver à tout fondre. Mais le cas le plus simple est celui où toute fusion est évitée; j'ai étudié la marche de la décomposition sur un cristal isolé, et au microscope.

Le sel était placé dans un tube de verre parcouru par un courant d'air porté à 160°-180° et observé au microscope. La décomposition commence par les régions où préexistaient des traces apparentes d'altération chimique ou mécanique, et se propage à partir de ces points, avec une vitesse plus grande dans le sens de l'allongement du cristal que dans le sens perpendiculaire. L'argent produit est en cristaux dont la position est en relation avec la texture cristallographique du sel; ces cristaux se groupent en files qui recouvrent la surface d'une sorte d'enduit métallique. Puis les portions sous-jacentes dégagent à leur tour des gaz et soulèvent partiellement, avec arrachements locaux, cette croûte, d'où un aspect déchiqueté des bords et un grand nombre de pores dans la masse. Les cristaux d'argent ne sont mesurables, même au microscope, que lorsqu'il y a fusion de la masse; on y distingue alors des triangles équilatéraux bien nets. Cette cristallisation s'obtient plus aisément avec le sel cristallisé qu'avec le sel précipité, sans doute parce que le chauffage jusqu'à fusion décompose beaucoup plus vite l'azotite précipité, de sorte qu'une plus grande proportion du sel s'est transformée en argent et en gaz avant la fusion.

Il y a toujours quelques projections de nitrate qui se dispersent en grains cristallins, transparents et incolores dans tout l'appareil; leur poids, très petit, semble croître avec la proportion de nitrate dans le mélange salin produit.

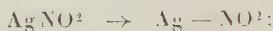
Théorie générale de la décomposition de l'azotite d'argent.

— Nous sommes maintenant en mesure de donner une explication qualitative de tous les phénomènes observés lorsqu'on chauffe l'azotite d'argent dans le vide ou dans un vase clos de capacité suffisante pour éviter une forte pression.

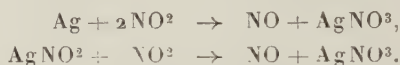
1° Le sel se décompose à partir de 70°-80° environ

lorsqu'il est rigoureusement sec et dénué de matières organiques; on peut au contraire le conserver anhydre plusieurs années à froid sans qu'il subisse d'altération, et la jauge de Mac Leod la plus sensible ne décele aucun symptôme de décomposition à froid, même après 42 jours.

Dans les conditions où le sel se décompose, il s'altère à partir des régions qui ont subi une modification chimique ou mécanique et il se produit la décomposition suivante :



2° En même temps, et suivant un mécanisme dans lequel l'adsorption des produits nitreux joue un rôle d'autant plus grand que les cristaux employés sont plus fins, il se produit deux réactions secondaires :



3° Si la température est maintenue constamment inférieure à 150°, la masse saline ne fond pas et l'argent formé est en cristaux trop petits pour être déterminables, même au microscope. Mais il y a une relation entre l'orientation de ces cristaux et le réseau cristallographique du sel initial, relation d'où résulte l'aspect des produits de décomposition. La vitesse de décomposition est notablement plus grande dans le sens de l'allongement des cristaux que dans la direction perpendiculaire. Le phénomène reste superficiel et est accéléré beaucoup par des traces d'eau ou de matières organiques.

4° Le gaz NO produit se dégage des cristaux altérés en produisant des pores et des boursouflures dans l'argent réduit et en projetant de petites quantités d'azotate d'argent cristallisé, à des distances relativement grandes du siège de la réaction.

5° En vase clos, le rôle des réactions secondaires devient considérable. Si l'on fait le vide avant l'expérience, un

abandon prolongé de l'appareil à température ordinaire, après décomposition partielle du sel, permet de réabsorber tout le peroxyde d'azote, et l'on recueille du gaz NO pur. Tout se passe alors comme si l'on avait eu la réaction suivante



6° L'élévation de température paraît accélérer beaucoup plus l'oxydation de l'argent que celle de l'azotite par le peroxyde d'azote. De la sorte, en maintenant un tube scellé chaud, il réabsorbe plus vite le gaz NO² formé que lorsqu'on le laisse refroidir. En opérant comparativement avec des tubes renfermant un gaz inerte (CO²) sous diverses pressions, j'ai vérifié que la vitesse de décomposition du sel décroît quand la pression augmente.

7° En élevant davantage la température, il se produit un liquide, solution saturée d'azotite dans l'azotate, qui peut devenir même saturée par rapport à ce dernier sel. A cause de l'argent insoluble formé, je n'ai pu m'assurer si, dans des conditions convenables, tout fondait, mais cela me semble très probable. Les solutions riches en azotite n'attaquent pas le verre d'Iéna; celles riches en azotate l'attaquent énergiquement au contraire. Les réactions dans le liquide sont encore les mêmes, l'adsorption cesse de jouer un rôle prépondérant. L'argent produit est en cristaux observables nettement au microscope.

Cas d'une chauffe en tube scellé sous forte pression. — J'ai essayé enfin la pyrogénéation du sel en tubes scellés résistants sous une forte densité de chargement. Pour recueillir les gaz produits après la chauffe, j'ouvrais les tubes dans une enceinte close où j'avais fait le vide et recueillais les gaz sur le mercure d'une trompe. Un fil de platine rougi permettait de briser l'extrémité effilée de ces tubes lorsqu'on faisait passer un courant électrique

suffisamment intense. La figure 17 donne un croquis du dispositif employé.

Après quelques essais préliminaires, on a disposé cinq tubes, dans lesquels on avait fait le vide ($0^{\text{mm}},03$ de mercure), à l'intérieur du bloc de fonte décrit plus haut;

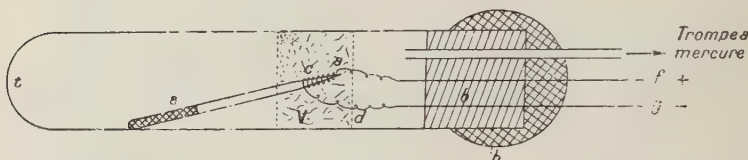


Fig. 17.—*a, c, d*, Fils de platine; *af, dg*, Fils de cuivre; *b*, Bouchon de liège paraffiné; *h*, Mastiquage; *s*, Tube scellé à ouvrir; *t*, Tube à vide; *v*, Bourrage de coton de verre.

les densités de chargement étaient très inégales. Le Tableau suivant donne les charges et les durées de chauffe.

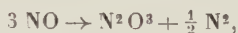
N ^{os} des tubes.	Charges.	Chauffe.
I....	684,6 ^{mg}	Comme III et IV, puis 2 heures jusqu'à 165°, 2 heures à 165°-195° et 158 heures à 200°-240°. Laisse alors I tout seul 264 heures à 215°-235°.
II....	716,4	
III....	848,6	10 heures de 75° à 200°, 12 heures à 185°-200°; 12 heures à 150°-185° et 96 heures à 195°-210°.
IV....	954,3	
V....	1088,2	Comme I.

Tant qu'on n'a pas dépassé 200° de façon continue, le solide n'était pas fondu, et l'on n'a pas observé de peroxyde d'azote dans les tubes; ce gaz n'est apparu qu'après 200°. Après 24 heures à 200°-225°, le solide salin était fondu partiellement en un beau liquide transparent, de coloration intermédiaire entre le jaune citron et le jaune d'or, qui n'attaque pas le verre d'Iéna.

En observant de temps à autre les tubes chauds, on y voyait des parties liquides jaunes et transparentes, et

des parties solides renfermant du sel non fondu et de l'argent libre. Il semble se produire un équilibre.

En ouvrant II dans le vide, l'atmosphère du tube, incolore avant le passage du courant électrique, s'est faiblement colorée par suite de la décomposition connue



qui est favorisée par l'élévation de température en même temps que par la pression, d'après Briner et Wroczynski (1). Les gaz recueillis étaient formés d'azote (13,2 pour 100) et de bioxyde d'azote, par suite de la réaction secondaire signalée plus haut; leur volume total, réduit à 0°-760°, était de 17^{cm³},6.

Après évacuation du gaz, on a rescellé le tube, et l'ayant chauffé à 236°, on a pu en isoler une goutte du liquide, ce qui a donné la composition approchée du liquidus à cette température, soit 66,4 pour 100 de Ag NO² et 33,6 pour 100 de Ag NO³.

Le tube IV, chauffé moins longtemps, et à plus forte densité de chargement, renfermait 7^{cm³},75 (réduits) de gaz, dont 13,7 pour 100 d'azote; le reste de bioxyde d'azote. Ce chiffre, étant à peu près identique au précédent, confirme ce que nous avons dit plus haut sur la possibilité d'atteindre à un équilibre. 11,8 pour 100 seulement du sel avaient été décomposés. Même conclusion, en ce qui touche les gaz, pour le tube I : volume des gaz 18^{cm³},0 (réduits) renferment 13,4 pour 100 d'azote.

On a conservé les tubes III et V sans les ouvrir. Ce dernier, qui avait une très grande densité de chargement, conserve depuis son refroidissement (26 juin 1911) une gouttelette bleue d'anhydride azoteux due à la réaction de Briner mentionnée plus haut. Donc la théorie exposée ci-dessus paraît rester applicable; il semble de plus se pro-

(1) *Journ. Chim. phys.*, t. IX, 1911, p. 121.

duire un équilibre et la réaction de décomposition du gaz NO intervient aussi.

Pyrogénéation en présence d'oxygène. — Divers ⁽¹⁾ a montré que, malgré la formation d'argent libre, l'azotite chauffé à l'air augmente de poids par fixation d'oxygène. J'ai repris des expériences comparatives dans l'oxygène pur sous diverses pressions. Trois appareils semblables avaient été confectionnés conformément au schéma de la figure 18. Je faisais le vide à la trompe à mercure, puis

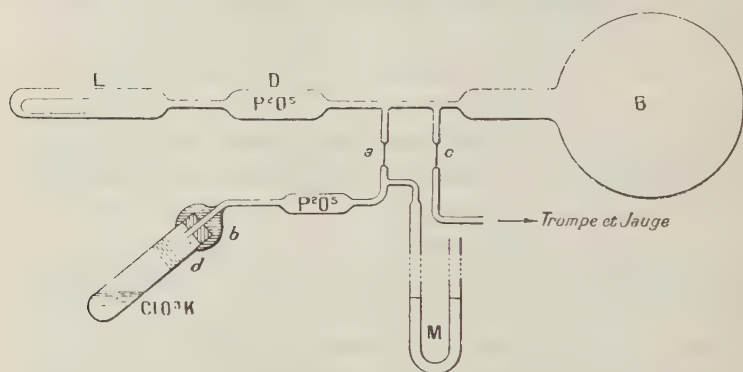


Fig. 18. — L, Tube-laboratoire; B, Ballon de 500cm³; M, Manomètre; a, c, Portions disposées en vue des scellements; b, Bouchon de liège enrobé dans un masticage; d, Bourrage de coton de verre.

je scellais en c. Je chauffais alors le chlorate de potasse enfermé dans le tube incliné en verre d'Iéna, jusqu'à avoir réalisé la pression voulue, je laissais l'équilibre thermique s'établir, je lisais la pression définitive de remplissage et je scellais en a.

Si la pression était supérieure à la pression atmosphérique, je ménageais en a un tube en U très étroit, avec quelques fragments de mastic Golaz disposés à proximité

(¹) *Journ. of Chem. Soc.*, t. IX, 1871, p. 85, et t. XLVII, 1885, p. 630.

dans un tube plus gros incliné légèrement (*fig. 19*). En chauffant cette région, la cire coulait dans le tube en U et l'obstruait complètement par solidification. Je coupais



Fig. 19.

alors ce tube, en α , et je scellais le verre au delà du masticage.

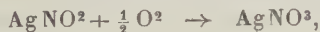
La chauffe a été faite 2 heures à 146° , 6 heures 30 minutes à 170° - 178° , 5 heures à 190° - 210° , puis refroidissement lent. Les résultats numériques sont les suivants :

	I.	II.	III.
	^{mg}	^{mg}	^{mg}
Poids de sel cristallisé.....	177,1	177,2	178,2
Pression d'oxygène (cm. Hg)....	17	59	100,3
Poids après expérience.....	179,8	187,3	193,1
Ag NO ² restant.....	67,1	42,9	1,7
Ag libre.....	13,8	12,0	5,6
Ag NO ³ formé.....	101,9	129,2	182,3
Oxygène fixé total.....	7,8	14,7	17,0
» » p. 100 de la théorie.	42,4	79,8	91,8
Ag NO ² non décomposé p. 100 (*).	37,9	24,2	0,96
Argent formé pour 100 (*).	7,79	6,77	3,14

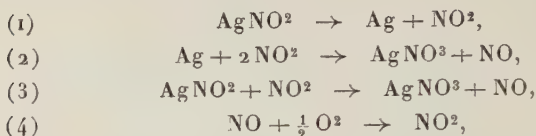
(*) Calculé pour 100 du poids de sel employé.

Il en résulte que l'accroissement de pression de l'oxygène élève la teneur en azotate et diminue les teneurs en argent et azotite. Il en résulte aussi que, sous pression suffisante, l'oxygène pur peut transformer presque tout l'azotite vers 200° . La proportion d'argent formée pour 100 varie relativement peu avec la pression de l'oxygène.

Si l'on admet qu'il n'y a pas oxydation directe



mais actions secondaires

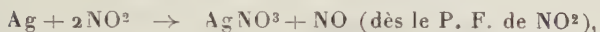
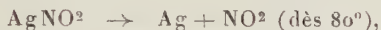


on doit trouver dans les chiffres précédents une nouvelle confirmation de la réaction (3). En effet, s'il se passait uniquement (1), (2) et (4), (1) se produirait avec la même vitesse dans tous les tubes et, par suite, la proportion d'azotite restante ne varierait que dans la limite des erreurs d'expérience. Tandis que la réaction (3) a pour effet de diminuer cette teneur, et d'autant plus facilement que la pression d'oxygène est plus grande, puisque les quantités de gaz NO^2 qui se reforment sont aussi plus grandes pendant un temps déterminé.

Pyrogénéation dans l'hydrogène. — Il était intéressant de chercher à empêcher la formation de l'azotate en entreprenant la décomposition dans un gaz réducteur, comme l'hydrogène. L'appareil était semblable à ceux décrits plus haut; on y faisait le vide, puis, l'ayant scellé, on y dégazeait de l'hydrogène en fondant dans une nacelle de fer, enfermée dans un tube en verre d'Iéna, un mélange de zinc et de potasse; le gaz se desséchait sur une colonne d'anhydride phosphorique. Il faut sceller avant le refroidissement du verre d'Iéna, car celui-ci se brise spontanément. Après 60 heures entre 100° et 110° , 166^{mg},1 d'azotite cristallisé renfermaient 90^{mg},5 d'azotate, 4,4 d'azotite et 55,9 d'argent. On ne peut donc empêcher totalement la formation du nitrate.

Pyrogénéation des mélanges d'azotate et d'azotite d'argent. — Dans tout ce qui précède, nous avons eu affaire uniquement à la décomposition de l'azotite, puisqu'on

restait au-dessous du point de décomposition commençante de l'azotate, soit 320° environ. D'autre part, la formation d'azotite à 400°, alors qu'il est instable dès 70°, montre que la vitesse de décomposition de ce sel reste encore faible lorsqu'il est dilué dans l'azotate à 400°, mais cette décomposition se produit quand même, et, pour chaque sel, comme s'il était seul. Les mélanges d'azotate et d'azotite donnent donc lieu aux réactions suivantes :



Enfin, au-dessus de 420°, dans le vide et à température plus basse sous pression, il y a apparition d'azote dans les gaz produits, probablement par suite de la décomposition spontanée du bioxyde d'azote instable dans les conditions de l'expérience



B. PYROGÉNATION DES AZOTITES ALCALINO-TERREUX ET ALCALINS. — Je résume ici les conclusions de O. Ray et Ganguli ⁽¹⁾ sur cette question. L'azotite se décompose en protoxyde métallique, azotate et azote ou bioxyde d'azote suivant les réactions simultanées



et l'on recueille exclusivement un mélange d'azote et de bioxyde d'azote au début des expériences; la proportion d'azote augmente avec la température. Lorsque la masse saline est assez enrichie en nitrate, celui-ci se

(¹) *J. Chem. Soc.*, t. LXXXVII, 1905, p. 177.

décompose suivant les réactions décrites au Chapitre II.

Toutes ces expériences ont été faites sur les azotites de potassium, sodium, baryum et calcium; je les ai reprises sur les mêmes sels et sur ceux de lithium et de strontium; ces sels ayant été déshydratés suivant la technique du Chapitre VII. Le dispositif que j'ai adopté est identique à celui de la figure 1, pour la pyrogénéation des nitrates. La nacelle était en argent pour les sels alcalins et en platine pour les alcalino-terreux.

Confirmation des résultats de Ray et Ganguli. — Par dosage de tous les produits, tant solides que gazeux, j'ai vérifié que les réactions (1) et (2) précédentes sont générales et qu'elles sont les seules. On peut d'ailleurs écrire (2) sous la forme que j'utiliserai dans la suite :



Je donne ici les résultats d'une expérience avec l'azotite de strontium :

Sel anhydre employé!...	^{mg} 275,7	{	Calculé d'après les gaz recueillis et les réac- tions (1) et (2 ^{bis}): 80 ^{mg} ,4
Azotite restant.....	77,7		
SrO obtenu.....	69,0	{	Calculé d'après (1) et (2 ^{bis}): 70 ^{mg} ,4
Volumes totaux des gaz, réduits à 0°-760.....			
		{	Azote, 1 ^{cm} ³ ,96
		{	NO, 26 ^{cm} ³ ,4

Toutefois, j'ai observé que la proportion d'azote est d'autant plus grande que la température de décomposition est plus basse, sans que cette proportion excède jamais 33,3 pour 100. Par exemple, l'expérience ci-dessus m'a donné :

Azote pour 100 (en volume) recueilli.	
Au-dessous de 305°.....	30,8
» 305°-343°.....	23,2
» 343°-380°.....	13,8
» 380°-465°.....	3,5
» 425°-483°.....	3,0

Ce résultat est absolument général.

Détermination des températures de décomposition commençante. — Par emploi de la jauge de Mac Leod, on peut déterminer la température de décomposition commençante des azotites; ces chiffres n'ont qu'une valeur pratique pour se renseigner sur la stabilité à chaud de ces sels et la possibilité d'en déterminer les points de fusion.

Je donne les températures où la décomposition est devenue telle que la trompe à mercure cesse de faire entendre le bruit du marteau d'eau; la pression passe alors à environ $\frac{1}{20}$ ou $\frac{1}{15}$ de millimètre de mercure. Les sels purs m'ont donné :

NaNO ²	KNO ²	LiNO ²	Ba(NO ²) ²	Sr(NO ²) ²	Ca(NO ²) ²
320°.	350°.	185°.	235°.	240°.	220°.

Pour la détermination des points de fusion, on peut regarder comme pratiquement exacts ceux qui sont situés au-dessous de ces températures.

Thermochimie des réactions précédentes. — Les données thermiques manquent pour tous les sels étudiés, sauf pour l'azotite de baryum, où elles permettent d'écrire



En effet, les^e chaleurs de formation, d'après Berthelot⁽¹⁾,

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. IV, 1875, p. 189, et t. VI, 1875, p. 147.

sont de $179^{\text{cal}},6$ pour l'azotite et $227^{\text{cal}},2$ pour l'azotate; celle de BaO est de $133^{\text{cal}},4$ d'après Guntz ⁽¹⁾. Il en résulte, en employant la valeur $-21^{\text{cal}},6$ pour la chaleur de formation du bioxyde d'azote, déjà utilisée plus haut, que la première réaction absorbe $131^{\text{cal}},2$, tandis que la seconde dégage $50^{\text{cal}},4$.

L'analogie des sels alcalins et alcalino-terreux permet de penser que les conclusions précédentes restent valables, quant aux signes des dégagements calorifiques, pour tous les autres azotites de ce groupe.

Action du peroxyde d'azote sur les azotites alcalins et alcalino-terreux anhydres. — La parfaite analogie des réactions de tous les azotites précités dans leur décomposition ignée m'a porté à supposer que le peroxyde d'azote agirait de façon semblable sur tous les azotites anhydres, de sorte que je n'ai étudié ce phénomène qu'avec l'azotite de sodium. L'appareil était disposé comme l'indique la figure 20.

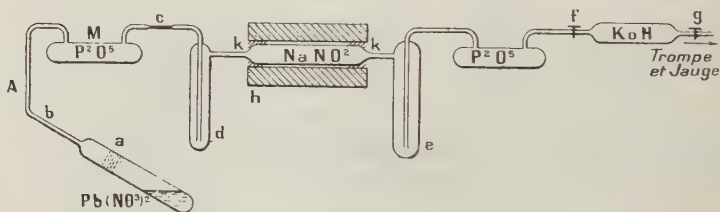


Fig. 20.

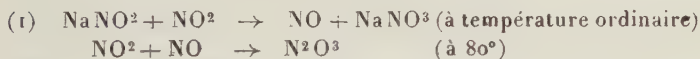
a, Tampon de coton de verre; *b*, Raccord; *c*, Étranglement permettant de sceller l'appareil; *d*, *e*, Tubes pour condenser NO_2 ; *f*, *g*, Robinets; *h*, Four électrique à résistance; *k*, *k*, Bourrages d'amiante.

Toutes les portions étaient soudées les unes aux autres, sauf le raccord entre la partie A de l'appareil et le tube à nitrate de plomb, en verre d'Iéna; ce raccord avait été

⁽¹⁾ *C. R. Acad. des Sc.*, t. CX, 1889, p. 1339.

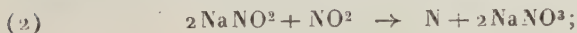
fait en laissant pénétrer le tube d'Iéna d'environ 2^{cm},5 dans l'autre, et en noyant le joint dans une couche épaisse de mastic Golaz. Je faisais le vide dans l'appareil en séchant à 200° les deux sels, puis lorsque la pression n'était plus que de $\frac{4}{50}$ de millimètre de mercure, je refroidissais le tube *d* à —80° par le mélange neige carbonique et acétone, laissais revenir l'azotite de soude à température ordinaire et calcinais l'azotate de plomb. Le peroxyde se condensait en *d* et l'oxygène était éliminé par la trompe. Je scellais alors en *c*, terminais le vide, fermais le robinet *f* et laissais revenir *d* à température ordinaire. Pour étudier la réaction, je portais le tube à azotite à une température déterminée et distillais alternativement le peroxyde d'azote de *d* en *e* et de *e* en *d*. Je condensais ensuite ce gaz en *d* à —80°, ouvrais le robinet *f* en laissant *g* fermé et, après contact de gaz avec la potasse solide, je fermais *f* pour recueillir les gaz ainsi détendus.

Dès le contact à température ordinaire avec l'azotite, le gaz condensé à —80° a une teinte bleue intense; il s'est donc formé de l'anhydride azoteux :



Cette action reste très lente; pour l'accélérer, j'ai chauffé vers 50° le tube à azotite, ce qui accroît la quantité de N²O³ condensée, et vers 100°, ce qui l'accroît bien davantage. Comme on est très au-dessous du point de décomposition commençante pour l'azotite de soude (320°), on ne peut attribuer les phénomènes observés qu'à la réduction du peroxyde d'azote par le sel.

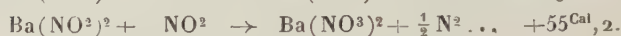
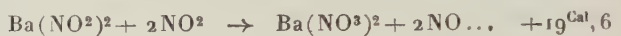
Les gaz recueillis étaient formés d'un mélange d'azote et de bioxyde d'azote; une seconde réaction accompagne donc la précédente :



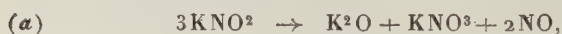
la quantité d'azote recueillie atteignait $11^{\text{cm}^3},8$ (réduits à $0^{\circ},760^{\text{mm}}$) et formait 68,4 pour 100 des gaz recueillis.

Cette réaction justifie l'interprétation que nous avons donnée des phénomènes de décomposition des azotites doubles $\text{K}^4\text{Ni}(\text{NO}^2)^6$ et $\text{K}^3\text{Co}(\text{NO}^2)^6$, et de réaction de NO^2 sur les carbonates anhydres ⁽¹⁾.

Les données thermochimiques, dans le cas des sels de baryum, permettent d'écrire à 150° :



Mécanisme probable de la décomposition des azotites. — Les études de dynamique chimique ont montré dans la plupart des cas que les réactions se passent entre un petit nombre de molécules différentes, et souvent sont monomoléculaires. Par suite, il est peu vraisemblable d'admettre la décomposition directe suivant les formules que nous avons données plus haut pour les azotites



qui exigeraient respectivement 3 et 5 molécules.

L'action de NO^2 sur les azotites m'a suggéré une autre interprétation qui ne donne pas prise aux mêmes objections; il y aurait d'abord dissociation du sel en oxyde et anhydride azoteux

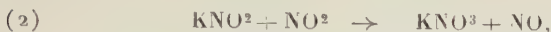


ce dernier se résout en un mélange $\text{NO} + \text{NO}^2$.

Comme le gaz se dégage au sein d'une masse d'azotite, le peroxyde d'azote subit les deux modes de réduction

⁽¹⁾ On ne peut pas admettre qu'il y ait réduction directe de NO^2 en NO , puis de NO en azote, parce que j'ai vérifié, par emploi du même dispositif, que jusqu'à 180° le bioxyde d'azote est sans action sur l'azotite de soude.

que nous avons signalés plus haut :



Une autre conséquence en résulte. Si les réactions (1) et (3) se produisaient seules, la proportion d'azote (en volume) dans les gaz dégagés serait juste de 33,3 pour 100; l'intervention de (2) doit abaisser ce chiffre au-dessous de 33,3 pour 100, conformément à ce qui a été dit plus haut.

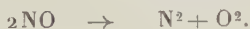
Pyrogénéation des mélanges d'azotate et d'azotite. — Le principe de l'indépendance des réactions permet d'interpréter aisément, d'après ce qui précède, la décomposition des mélanges d'azotite et d'azotate. On observe en effet simultanément (ou successivement suivant la température de l'expérience) les réactions suivantes :



ainsi que les réactions secondaires entre les composés oxygénés de l'azote

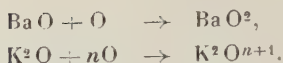


la décomposition (à haute température) des composés oxygénés de l'azote



Enfin, si le métal est suroxydable et qu'on opère en vase clos, de façon que le suroxyde ne soit pas dissocié, on

aura aussi



On voit par là combien complexes sont ces décompositions, surtout si la décomposition directe, à haute température, du nitrate en oxyde, oxygène et peroxyde d'azote, signalée comme vraisemblable, se produit réellement.

En rapprochant les températures de décomposition pratiquement commençante des sels purs azotates et azotites, nous obtenons le Tableau suivant :

	K.	Na.	Ba.	Sr.	Ca.	Li.
Azotates.....	400°	350°	590°	»	500°	»
Azotites	350°	320°	235°	240°	220°	185°

Les températures de décomposition sont systématiquement plus basses pour les azotites que pour les azotates correspondants, ce qui explique l'impossibilité d'obtenir des azotites purs par calcination des nitrates. Si les différences entre les températures de décomposition sont faibles (sels alcalins), les rendements pourront être assez bons. Si les différences sont plus élevées (sels alcalino-terreux), les rendements seront médiocres; c'est bien ce que montre l'expérience.

CHAPITRE VII.

Action de l'eau sur les azotites.

Cette action peut se rattacher aux trois ordres d'idées suivants : formation d'hydrates, le phénomène inverse de déshydratation et l'hydrolyse des solutions. Je traiterai donc successivement ces trois points,

Conditions de stabilité des hydrates solides. — Lorsque

les hydrates solides sont en équilibre avec les solutions, les conditions de stabilité résultent immédiatement de l'examen des diagrammes eau-azotite (Chap. III).

Les monohydrates des azotites de baryum, strontium et calcium sont inaltérables à l'air à froid. Les deux hydrates du sel de lithium sont au contraire très déliquescents. Enfin, le quadrihydrate $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ est efflorescent ou inaltérable suivant les circonstances atmosphériques.

L'existence des deux hydrates nouveaux $\text{Li}(\text{NO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ résulte des diagrammes donnés au Chapitre III, et du fait que leur déshydratation dans le vide phosphorique redonne d'abord les hydrates inférieurs déjà connus avant de donner les sels anhydres.

Je donne ici les chiffres que j'ai obtenus dans l'analyse de ces deux sels :

$\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.	{	NO_2 p. 100 :	calculé	45,1;	trouvé, 44,3 et 44,7
		H_2O p. 100 :	"	35,3	" 35,36
$\text{LiNO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	{	NO_2 p. 100 :	"	64,8	" 64,0
		H_2O p. 100 :	"	25,35	" 26,61

Pour déterminer la teneur en eau, je séchais ces sels dans le vide phosphorique : deux pesées avant et après dessiccation donnaient la perte d'eau. Le sel anhydre était alors dosé pour sa teneur en NO_2 par un titrage au permanganate.

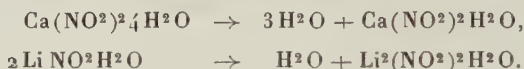
Préparation des sels anhydres. — Je l'ai réalisée à froid en enfermant le sel hydraté pulvérisé dans un tube-laboratoire, en quantité connue, et en y faisant le vide à la trompe à mercure, en présence de P^2O_5 , l'appareil étant en verre soudé.

S'il y avait eu décomposition hydrolytique ou ignée des sels, la jauge l'aurait mise en évidence, parce qu'il se serait dégagé du bioxyde d'azote dans le premier cas, du

bioxyde d'azote mêlé d'azote dans le second. Il n'en a rien été dans aucune de mes expériences.

Dans tous les cas, la déshydratation est presque totale, quoique lente, à froid. Si le sel est pulvérisé finement, on aboutit, sans chauffer, aux sels anhydres. Si le sel est en cristaux plus gros, il est utile de le porter quelques heures à 100°.

Lorsqu'on abandonne les hydrates $\text{Ca}(\text{NO}^2)^2 \cdot 4 \text{H}^2\text{O}$ ou $\text{Li}(\text{NO}^2)\text{H}^2\text{O}$ sous une pression de quelques centimètres de mercure en présence d'anhydride phosphorique, on obtient les hydrates inférieurs $\text{Ca}(\text{NO}^2)^2\text{H}^2\text{O}$ et $\text{Li}^2(\text{NO}^2)^2\text{H}^2\text{O}$. Cela tient à ce que la déshydratation se fait en deux phases, dont la première est seule à vitesse considérable dans les conditions de l'expérience



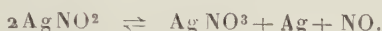
Inversement, en laissant à l'air les sels anhydres, ils se transforment en hydrates inférieurs. La transformation ne va pas plus loin pour les sels de baryum et strontium; elle s'arrête à $\text{Ca}(\text{NO}^2)^2\text{H}^2\text{O}$ si la température est voisine de 30° C. à 40° C.; mais à température ordinaire, elle tend à donner, très lentement, l'hydrate $\text{Ca}(\text{NO}^2)^2 \cdot 4 \text{H}^2\text{O}$; pour le lithium, elle conduit successivement aux deux hydrates et à une solution.

Hydrolyse des solutions. — Elle n'est pas décelable pour les azotites de sodium et de potassium jusqu'à 130°.

Si, au contraire, on fait bouillir longtemps des solutions concentrées d'azotites alcalino-terreux, la réaction devient faiblement alcaline, et la solution limpide laisse par refroidissement un léger dépôt blanc, en quantité trop faible pour pouvoir être analysé. L'azotite de lithium se comporte de façon analogue. Cette circonstance m'a empêché

de déterminer les courbes de solubilité des azotites de calcium et de lithium au-dessus de 100°.

Les travaux d'Abegg et Pick ⁽¹⁾ ont montré aussi que dès 35°-40° l'hydrolyse de l'azotite d'argent se produit et conduit, lorsque le sel solide est en excès, à un équilibre univariant



L'équilibre exige au moins 10 jours à s'établir à 50°-60°, et la tension du gaz dégagé atteint plusieurs atmosphères :

A 55°	4,28 atmosphères
A 65°	6,29 »

CHAPITRE VIII.

Action de l'oxygène sur les azotites.

On a émis des opinions très divergentes sur la stabilité des azotites en présence d'oxygène. D'après Lang ⁽²⁾, les solutions des azotites alcalins et alcalino-terreux absorberaient spontanément l'oxygène de l'air à froid. Au contraire, Russwurm ⁽³⁾ a montré que les solutions diluées d'azotite de potassium n'absorbaient pas ce gaz. Il y avait donc lieu de reprendre l'étude de cette question d'une façon plus systématique.

J'étudierai successivement l'action de l'oxygène sur les sels secs et sur les solutions.

Stabilité des azotites secs en présence d'oxygène. — La méthode utilisée consistait à chauffer sous pression l'azotite sec en présence d'oxygène, à une température un peu inférieure à celle où la décomposition du sel devient sen-

⁽¹⁾ *Berichte*, t. XXXVIII, 1905, p. 2571.

⁽²⁾ *Pogg. Ann.*, t. CXVIII, 1863, p. 281.

⁽³⁾ *Pharm. Centralhalle*, t. XL, p. 518.

sible, l'absorption du gaz était constatée par la lecture de la pression au manomètre. L'appareil est représenté figure 21; après y avoir fait le vide, on scellait en *a*, l'azotite placé en *b* ayant été chauffé vers 150° pendant le fonctionnement de la trompe pour en enlever complètement l'eau qu'il pouvait avoir absorbée pendant

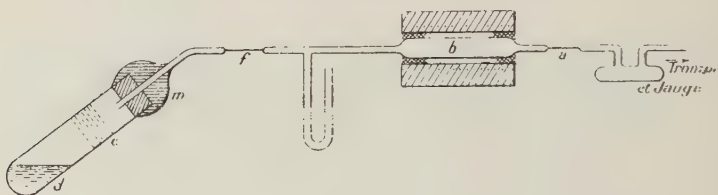


Fig. 21.

la confection des soudures de verre. Le chlorate placé en *d*, et préalablement fondu, était protégé par le filtre *c* en coton de verre.

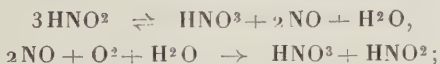
Lorsque la pression n'était plus que de $\frac{1}{50}$ ou $\frac{1}{100}$ de millimètre de mercure, on scellait en *a*, on laissait refroidir l'azotite et l'on chauffait le chlorate *d* jusqu'à ce que la pression devînt voisine de 2^{atm} dans l'appareil. Alors, on scellait en *f*, en employant le dispositif de la figure 19 et l'on séparait la partie *d-f* devenue sans objet.

L'azotite de sodium sec et finement pulvérisé n'a pu s'oxyder après 15 heures à 100°-120° et 20 heures à 150°-180° dans l'oxygène sous 164^{cm} de mercure (2^{atm}, 16).

Même résultat négatif pour l'azotite de calcium après 16 heures à 100°-120° dans l'oxygène sous 183^{cm} de mercure (2^{atm}, 41). Au contraire, ce sel, porté à la température où il se décompose, absorbe l'oxygène; j'ai vérifié en recueillant les gaz dans le vide par le dispositif de la figure 17 que ce gaz renfermait de l'azote. L'oxydation directe des azotites secs par l'oxygène ne paraît donc pas possible.

Essais d'oxydation par voie humide. — Espérant réaliser l'oxydation des solutions aqueuses d'azotites, j'ai enfermé pendant 4 mois les solutions saturées à froid d'azotites alcalins et alcalino-terreux sur du mercure dans des éprouvettes pleines d'oxygène, sous pression inférieure à la pression atmosphérique de 5^{cm} à 10^{cm} de mercure. Le niveau du mercure n'a varié que dans les limites causées par les changements de la température et de la pression atmosphérique; l'analyse du gaz après expérience m'a prouvé qu'il n'y avait pas eu d'absorption mesurable. Déjà Russwurm (1) avait fait voir que les solutions diluées d'azotite de potassium sont inoxydables.

Dans une autre série d'expériences, je faisais traverser par un courant d'air une solution titrée d'azotite de sodium (à 20^g par litre) et déterminais le titre après 2 ou 3 jours d'expérience; je n'ai pas constaté de diminution de ce dernier. Il pouvait cependant se faire que les observations anciennes fussent exactes, grâce à la présence d'un catalyseur qui aurait échappé. J'ai fait alors des expériences comparatives entre la solution titrée pure et des solutions de même concentration, additionnées d'une impureté en quantité connue. Les résultats ont été négatifs avec les substances suivantes : acétate de manganèse, carbonate de potasse, carbonate manganoux avec excès $\text{CO}^3 \text{K}^2$, l'oxydation s'est au contraire effectuée en liqueur acidulée par l'acide sulfurique, c'est-à-dire qu'elle portait sur l'acide azoteux lui-même :



on pouvait seulement craindre l'entraînement de composés oxygénés de l'azote (NO et NO^2) par suite du mécanisme de la réaction; j'ai vérifié par un dosage de l'azote

(1) *Loc. cit.*

total l'exactitude de cette prévision. Ainsi donc, bien que l'oxydation soit possible, elle n'est pas avantageuse pratiquement, à cause de la perte d'azote. J'ai constaté que, toutes choses égales d'ailleurs, la présence de sulfate man-ganeux accroît la vitesse d'oxydation, dans un rapport assez faible, mais appréciable.

On peut aussi oxyder les azotites en liqueur très faiblement acide sans perte notable d'azote, mais l'oxydation est très lente.

Je donne ci-dessous les Tableaux qui résument diverses expériences comparatives faites à température ordinaire.

	I.	II.	III.	IV.	V
Centimètres cubes NaNO_2 à 20 ^e par litre.	50	50	20	5	20
» $\text{H}_2\text{SO}_4 \frac{\text{N}}{10}$	2	1	1	1	2
Centimètres cubes d'eau	»	»	30	45	30
Perte de titre pour 100	10,0	2,8	4,3	39	20
Perte d'azote pour 100	0	0	0	0	0

Durée de l'oxydation : 9 heures 30 minutes.

D'où ce résultat : pour une même acidité totale, la baisse de titre croît avec la dilution de la liqueur, c'est-à-dire varie en sens contraire du rapport $\frac{\text{teneur azotite}}{\text{teneur acide}}$.

	I.	II.	III.	IV.
Centimètres cubes NaNO_2 à 20 ^e par litre.	50	50	50	50
» $\text{H}_2\text{SO}_4 \frac{\text{N}}{10}$	20	10	5	2
Centimètres cubes d'eau	0	10	15	18
Perte de titre pour 100	80	64	52	39
Perte d'azote pour 100	35	13	4,5	0

Durée d'oxydation : 17 heures 45 minutes.

Donc, pour une même concentration en azotite, l'oxydation est d'autant plus rapide que la liqueur est plus fortement acide, et la perte d'azote suit une marche analogue. Mais l'accroissement de l'oxygène fixé est loin de

compenser la disparition de l'azote, et la représentation graphique des résultats prouve que la disparition totale de l'azotite correspondrait à une élimination presque complète, ou même complète, de l'azote.

Le dernier Tableau donne l'influence de la concentration pour une même valeur du rapport $\frac{\text{NaNO}_2}{\text{H}_2\text{SO}_4}$.

	I.	II.	III.	IV.
Centimètres cubes NaNO_2 à 50 ^e par litre.	50	25	10	5
» $\text{N}^2\text{SO}_4 \frac{\text{N}}{10}$	5	2,5	1,0	0,5
Centimètres cubes d'eau	0	25	40	45
Perte de titre pour 100.....	10	6,2	6,6	7,0
Perte d'azote pour 100.....	5,5	18	18	23

Durée d'oxydation : 18 heures 45 minutes.

Donc pour une même valeur du rapport $\frac{\text{azotite}}{\text{acide}}$ la perte d'azote croît avec la dilution, tandis que l'oxygène fixé décroît.

En résumé, l'oxydation est d'autant plus rapide que l'acidité est plus grande, mais en général la perte en azote croît dans les mêmes conditions. Au point de vue pratique, il ne faut pas espérer rendre industriel ce procédé d'oxydation, à cause de sa lenteur et des pertes en azote qui l'accompagnent forcément, à moins d'employer un appareil clos dans lequel le brassage du liquide avec l'air se ferait automatiquement.

RÉSUMÉ GÉNÉRAL.

En résumé, j'ai établi dans ce travail les points suivants :

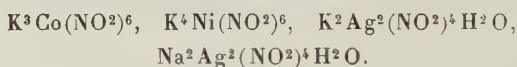
1^o Le seul procédé pratique pour obtenir des azotites purs est la cristallisation fractionnée de l'azotite de sodium du commerce, d'où l'on fait dériver l'azotite d'argent par précipitation, et les azotites alcalino-terreux, de

lithium et de potassium par double décomposition avec les chlorures.

2^o En étudiant les procédés de préparation et les conditions de stabilité des azotites, j'ai été conduit à préciser les réactions si multiples qui accompagnent la pyrogénéation des azotites, azotates et de leurs mélanges, et à indiquer les températures où ces réactions deviennent sensibles. J'ai découvert ainsi trois réactions nouvelles :



Ces études m'ont conduit à une explication simple de la réduction des azotates par voie sèche, de l'action du peroxyde d'azote sec sur la chaux, de celle du même gaz sur les carbonates alcalins et alcalino-terreux anhydres et de la pyrogénéation de quelques azotites doubles



J'ai mis en évidence un fait important pour l'industrie : Lorsque le peroxyde d'azote sec passe sur la chaux, il y a, quelles que soient les conditions de température, une perte d'azote à l'état libre et non à l'état de NO réoxydable.

3^o J'ai précisé les conditions de stabilité des azotites anhydres et de leurs hydrates, et j'ai isolé deux nouveaux hydrates : $\text{Ca}(\text{NO}^2)^2 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ et $\text{LiNO}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$. J'ai établi le mécanisme de décomposition des azotites anhydres, en montrant pour celui d'argent l'influence des divers facteurs agissants : température, pression, milieu oxydant ou réducteur, grosseur des grains. Pour les azotites alcalins et alcalino-terreux, j'ai précisé le mécanisme de décomposition et montré que le dégagement d'azote devient de plus en plus faible lorsque la température s'élève, sans que la teneur d'azote dépasse jamais 33,3 pour 100; j'ai donné de ce fait une explication basée sur

la réduction du peroxyde d'azote par les azotites secs suivant les réactions que j'ai découvertes.

4° J'ai montré qu'on peut déshydrater complètement à froid tous les azotites hydratés dans le vide de la trompe à mercure en présence d'anhydride phosphorique sans les décomposer; par contre, il se produit toujours une hydrolyse dès 100° pour les azotites alcalino-terreux et celui de lithium en solutions concentrées.

5° J'ai montré que les azotites solides ou en solutions saturées sont inoxydables par l'oxygène au voisinage de la pression atmosphérique tant que leur propre décomposition n'intervient pas. En utilisant le même dispositif, j'ai vérifié que le bioxyde d'azote n'agit pas sur les azotites secs tant que leur décomposition n'intervient pas.

6° J'ai fait voir que l'oxydation des azotites dissous par l'oxygène ne se produit qu'avec des solutions acides, et j'ai mis en évidence, par des expériences comparatives, l'influence des divers facteurs (acidité, teneur en sel, rapport de ces deux grandeurs).

7° J'ai déterminé numériquement les densités des azotites cristallisés, leurs courbes d'équilibre en présence d'eau jusqu'à 100°-125°, et les températures d'ébullition des solutions saturées. J'ai montré la fréquence des phénomènes de sursaturation et entrepris des expériences pour établir les relations d'isomorphisme entre ces divers sels. J'ai également établi complètement le diagramme du système ternaire eau-azotate de sodium, azotite de sodium entre 0° et 103°, la solubilité de cet azotite à température ordinaire dans la solution saturée de sulfate de soude et les courbes d'équilibre des systèmes eau-azotite d'argent — XNO^2 ($X = K, Na, Li, Ba, Sr, Ca$) à la température ordinaire, prouvant ainsi l'existence de trois sels doubles seulement (avec K, Na et Ba), dont j'ai étudié la densité, la déshydratation et la pyrogénéation.

THERMOCHIMIE DES COMPOSÉS ACÉTYLÉNIQUES;

PAR MM. CHARLES MOUREU ET ÉMILE ANDRÉ.

La présence, dans une molécule, d'une triple liaison entre deux atomes de carbone, qui caractérise l'acétylène $\text{HC}\equiv\text{CH}$ (éthine) et ses dérivés de substitution $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$, communique à ces composés une aptitude à réagir particulièrement marquée. Le plus souvent ils se saturent, se réduisent, s'oxydent, s'hydratent, se condensent avec facilité. Leur physionomie spéciale se retrouve naturellement dans les caractères physiques, dont l'ensemble est toujours comme le masque des propriétés chimiques latentes.

L'un de nous a déterminé, il y a quelques années ⁽¹⁾, la réfraction moléculaire et la dispersion moléculaire de quelques séries de corps à fonction acétylénique. Il résulte de ce travail, notamment, que les molécules qui possèdent une triple liaison entre deux atomes de carbone voisins de groupements négatifs présentent, en même temps, une réfraction et une dispersion moléculaires plus élevées que celles que le calcul permet de prévoir. Les exaltations sont parfois considérables. D'autres mesures, effectuées postérieurement, ont confirmé cette conclusion ⁽²⁾.

Tout dernièrement l'un de nous, en collaboration avec L.-Th. Muller et J. Varin ⁽³⁾, a montré que le pouvoir rota-

⁽¹⁾ Ch. MOUREU, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. VII, avril 1906.

⁽²⁾ E. ANDRÉ, *C. R. Acad. Sc.*, t. CLI, p. 77.

⁽³⁾ *C. R. Acad. Sc.*, t. CLVII, p. 679.

toire magnétique des mêmes composés est affecté qualitativement de la même manière, et que la rotation est encore plus sensible que la réfraction à l'influence des radicaux négatifs sur la triple liaison.

Dans un ordre d'idées analogue, enfin, P. Pascal, en étudiant la susceptibilité magnétique des mêmes substances, a fait également diverses remarques pleine d'intérêt ⁽¹⁾.

Il nous a paru qu'il y avait lieu de poursuivre ces recherches physico-chimiques dans une autre direction. On sait quels précieux renseignements peut fournir la Thermochimie sur l'énergie incluse dans les molécules, ainsi que sur celle mise en jeu dans leurs actions réciproques. Nous avons donc mesuré les chaleurs de combustion de nos composés acétyléniques, en vue de rechercher les relations qui peuvent exister entre leurs structures moléculaires et leurs chaleurs de formation.

Les constantes thermochimiques n'ont pas encore pris rang parmi celles qui sont de détermination courante, comme la densité, le point de fusion ou d'ébullition, l'indice de réfraction, le pouvoir rotatoire. La raison principale en est sans doute dans la dépense qu'entraîne l'installation nécessaire. On ne peut que le regretter. La Science se trouve ainsi privée de données utiles; l'intérêt théorique et même pratique de pareils documents apparaît dès qu'on fait les rapprochements. Nous devons à l'obligeante bienveillance de M. le professeur Émile Jungfleisch d'avoir pu, au laboratoire de chimie organique du Collège de France, faire l'étude thermochimique d'un assez grand nombre de composés acétyléniques.

La technique opératoire suivie a été celle qu'indique Berthelot dans son *Traité classique de Calorimétrie chimique*. Nous avons adopté, pour l'allumage, l'élégante

(1) *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. XI, p. 636.

modification imaginée par Berthelot et Delépine ⁽¹⁾, qui consiste à employer, au lieu d'un fil de fer, un fil de platine très fin, mis en relation avec la substance à enflammer par l'intermédiaire d'un fragment de coton-poudre.

Nos mesures ont porté sur 33 composés acétyléniques, dont la pureté offrait les meilleures garanties. Nous avons étudié, en outre, quelques composés possédant une liaison éthylnique ou une liaison simple aux lieu et place de la liaison acétylénique, ce qui nous a permis d'établir diverses relations intéressantes.

Nous donnons ci-dessous les détails de nos opérations.

Dans le calcul des poids moléculaires, nous avons fait usage, pour l'hydrogène, de la valeur $H = 1,008$, rapportée à $O = 16$. Le poids moléculaire de l'eau devient ainsi : $H^2O = 18,016$; et la chaleur de combustion moléculaire de l'hydrogène (chaleur de formation de l'eau *liquide*) se trouve, de ce fait, relevée de 69^{cal} (pour $H = 1$) à $69^{\text{cal}},55$ ⁽²⁾.

Selon l'usage, nous exprimons les chaleurs de combustion pour 1^{g} en petites calories, et les chaleurs de combustion et de formation moléculaires (pour une molécule-gramme) en grandes calories.

Chacun de nos corps a fait l'objet de deux ou trois déterminations; les résultats concordaient à moins de $\frac{1}{200}$ près. Nos moyennes présentent ainsi un haut degré d'exactitude.

Les points d'ébullition indiqués pour nos substances, en l'absence d'indication spéciale, sont ceux que nous avons observés au voisinage de la pression normale ($H = 760^{\text{mm}}$)

⁽¹⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XXI, 1900, p. 289.

⁽²⁾ Ce nombre est celui qu'on obtient en multipliant 69 par 1,008. Il est évident que la seconde décimale dépasse l'ordre de précision des mesures.

DONNÉES NUMÉRIQUES.

HYDROCARBURES.

Œnanthylidène (heptène-1)

(Point d'ébullition : 99°).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0 ^g ,3955	4 482	11 332	} Moyenne : 11 352
0 ^g ,3845	4 373	11 373	

d'où

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant . .	1090,8 ^{af}
» » à pression constante	1092,4
» de formation	-15,0

Phényl-1-butène-3

(Point d'ébullition : 190°-191°).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0 ^g ,4611	4 748	10 297	} Moyenne : 10 302
0,4954	5 107	10 308	
0,4991	5 141	10 300	

(¹) L'échantillon employé a été préparé de la manière suivante : Dans un ballon à long col relié à un réfrigérant descendant, on chauffe, au bain d'huile, de l'acide amylpropiolique très pur, en présence d'un excès de diméthylaniline. L'acide se décompose en anhydride carbonique et heptène. Le dédoublement est très net vers 155°, le carbure distille au fur et à mesure; le dégagement gazeux se poursuit jusqu'à ce que la totalité de l'acide soit décomposée. On recueille la quantité sensiblement théorique de carbure. Une seule rectification le donne à l'état de pureté (Moureu et Mignonac, *Expériences inédites*).

d'où

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..	cal 1340,1
» » à pression constante	1341,5
» de formation.....	—50,75

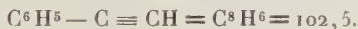
Phényl-1-butène-3 ⁽¹⁾

(Point d'ébullition : 177°-178°).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0 ^g ,5707	5867	10280	} Moyenne :
0 ^g ,4654	4777	10264	
			10272

d'où

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..	cal 1356,8
» » à pression constante	1358,4
» de formation.....	+ 1,9

Phénylacétylène (Phényléthine)

(Point d'ébullition : 141°-142°).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0 ^g ,4285	4310	10058	} Moyenne :
0,6482	6488	10011	
0,5846	5875	10049	
			10039

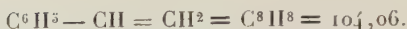
d'où

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..	cal 1024,5
» » à pression constante	1025,3
» de formation.....	—62,3

(1) La chaleur de combustion du phényl-1-butène-2



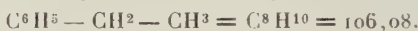
a été mesurée par Auwers, Roth et Eisenlohr, qui ont donné le chiffre de 1363,2.

Styrolène (Phényléthène)(Point d'ébullition : 40° sous 13^{mm}).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0 ^g ,5651	5678	10049	} Moyenne : 10047
0 ^g ,6572	6605	10046	

d'où

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant.....	cal 1045,5
Chaleur de combustion moléculaire à pression constante.....	1046,6 (1)
Chaleur de formation.....	-14,0

Éthylbenzène (Phénylthane)

(Point d'ébullition : 134°-135°).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0 ^g ,8695	9000	10350	} Moyenne : 10316
0,3907	4027	10307	
0,6698	6894	10292	

d'où

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant.....	cal 1094,3
Chaleur de combustion moléculaire à pression constante.....	1095,6 (2)
Chaleur de formation.....	+6,5

(1) Plusieurs auteurs ont déjà mesuré la chaleur de combustion du styrolène. Les chiffres obtenus sont les suivants : 1046,4 (Stohmann, Kleber); 1047,3 (Auwers, Roth et Eisenlohr); 1059,8 (Lemoult).

(2) Jesse junior a donné, pour la chaleur de combustion de ce composé, 1081^{cal},5 et 1077^{cal},3 (*Amer. chem. Soc.*, t. XXXIV, octobre 1912, p. 1337-1341).

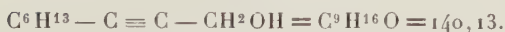
ALCOOLS.

Alcool amypropiolique(Point d'ébullition : 101° sous 15^{mm}).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0 ^g ,6775	6407	9439	} Moyenne :
0 ^g ,6200	5857	9446	
		9443	

d'où

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..	1191,8 ^{cal}
» » à pression constante	1193,4
» de formation	+47,8

Alcool hexylpropiolique(Point d'ébullition : 115°-116°, pour 17^{mm}).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0 ^g ,5180	4950	9556	} Moyenne :
0 ^g ,5544	5304	9567	
		9562	

d'où

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..	1339,9 ^{cal}
» » à pression constante	1341,8
» de formation	+63,3

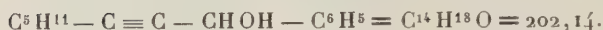
Alcool phénylpropiolique(Point d'ébullition : 136°-137°, sous 14^{mm}).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0 ^g ,5902	5089	8622	} Moyenne :
0 ^g ,6314	5440	8615	
		8618	

d'où

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..	cal 1138,1
» » à pression constante	1138,8
» de formation	-11,9

Alcool amyldénylpropiolique
(benzaldéhyde-œnanthylidène)



Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0 ^g ,7678	7236	9424	} Moyenne :
0 ^g ,7951	7465	9389	
			9407

d'où

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..	cal 1901,4
» » à pression constante	1903,5
» de formation	+42,2

ALDÉHYDES.

Aldéhyde phénylpropiolique



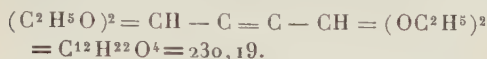
(Point d'ébullition : 104°-105° sous 11^{mm}).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0 ^g ,6542	5428	8300	} Moyenne :
0 ^g ,7142	5955	8337	
			8318

d'où

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..	cal 1081,7
» » à pression constante	1082,2
» de formation	-24,9

ACETALS.

Diacétal de l'aldéhyde acétylène dicarbonique

(Point d'ébullition : 125° sous 11^{mm}; Point de fusion : 19°-20°).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0 ^g , 6288	4704	7480	} Moyenne : 7485
0 ^g , 6822	5111	7491	

d'où

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..	1723,0 ^{cal}
» » à pression constante	1724,9
» de formation	+171,3

Acétal amylopropiolique

(Point d'ébullition : 114°-115° sous 13^{mm}).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0 ^g , 5675	5117	9017	} Moyenne : 9023
0 ^g , 5815	5250	9029	

d'où

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..	1788,2 ^{cal}
» » à pression constante	1790,7
» de formation	+105,9

Acétal hexylpropiolique

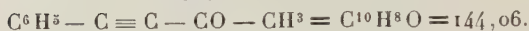
(Point d'ébullition : 131°-132° sous 17^{mm}).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0 ^g , 5885	5399	9159	} Moyenne : 9164
0 ^g , 6226	5719	9186	

d'où

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..	1944,5 ^{cal}
» » à pression constante	1946,4
» de formation.....	+114,1

CÉTONES.

Acétylphénylacétylène(Point d'ébullition : 123°-124° sous 13^{mm}).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0 ^g ,5035	4320	8579	} Moyenne :
0 ^g ,6012	5155	8574	
			8577

d'où

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..	1235,6 ^{cal}
» » à pression constante	1236,4
» de formation.....	-15,2

Propionylphénylacétylène(Point d'ébullition : 134°-135° sous 13^{mm}).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0 ^g ,5355	4688	8755	} Moyenne :
0 ^g ,5332	4685	8786	
			8770

d'où

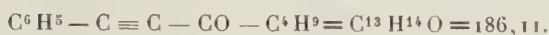
Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..	1386,3 ^{cal}
» » à pression constante	1387,4
» de formation.....	-2,2

Butyrylphénylacétylène(Point d'ébullition : 145°-146° sous 13^{mm}).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0 ^g ,6453	5773	8946	} Moyenne :
0 ^g ,5192	4638	8933	
			8939

d'où

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..	1538, ^{cal} ₄
» » à pression constante	1539,7
» de formation	+9,2

Isovalérylphénylacétylène(Point d'ébullition : 150°-151° sous 12^{mm}).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0,5572 ^g	5157	9255	} Moyenne : 9248
0,5007	4635	9258	
0,5681	5245	9232	

d'où

Chaleur de combustion moléculaire (1) à volume constant	1721, ^{cal} ₁
» » à pression constante	1722,7
» de formation.....	-10,0

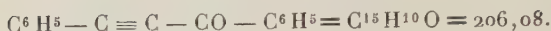
Caproylphénylacétylène(Point d'ébullition : 171°-172° sous 12^{mm}).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0 ^g ,6048	5545	9169	} Moyenne : 9162
0 ^g ,5967	5464	9156	

d'où

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..	1833, ^{cal} ₇
» » à pression constante	1835,6
» de formation.....	+41,0

(1) Ce composé présente une chaleur de combustion très anormale : la loi d'homologie ferait prévoir 1695 environ, c'est donc un excès de 30^{cal}. Nous avons constaté d'autres anomalies dans son étude.

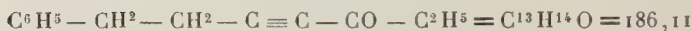
Benzoylphénylacétylène

(Point de fusion : 49°-50°).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0 ^g ,6973	6058	8688	} Moyenne : 8674
0 ^g ,9106	7885	8659	

d'où

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..	1787,5 ^{cal}
» » à pression constante	1789,4
» de formation (pris à l'état solide).....	-27,2

Propionylphénylbutine(Point d'ébullition : 162°-163° sous 13^{mm}).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0 ^g ,6507	5906	9076	} Moyenne : 9064
0 ^g ,6182	5595	9052	

d'où

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..	1686,9 ^{cal}
» » à pression constante	1688,5
» de formation.....	+24,2

ACIDES.

Acide amypropiolique(Point de fusion : vers + 3°. Point d'ébullition : 139° sous 12^{mm}).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0 ^g ,6638	5125	7720	} Moyenne : 7731
0 ^g ,5956	4611	7742	

d'où

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..	1083,0	cal
» » à pression constante	1084,1	
» de formation.....	+87,6	

Acide hexylpropiolique(Point de fusion : vers -8° . Point d'ébullition : 148° - 149° sous 12^{mm}).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0 ^g ,6045	4821	7975	} Moyenne :
0 ^g ,6035	4835	8011	
			7993

d'où

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..	1231,8	cal
» » à pression constante	1233,1	
» de formation.....	+102,4	

Acide phénylpropiolique(Point de fusion : 136°).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0 ^g ,8741	6914	6995	} Moyenne :
0 ^g ,6554	4589	7002	
			6998

d'où

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant.....	1022,0	cal
Chaleur de combustion moléculaire à pression constante.....	1022,3 (1)	
Chaleur de formation (pris à l'état solide).....	+35,0	

(1) Stohmann, Kléber et Langbein ont trouvé 1024,1.

ÉTHERS-SELS.

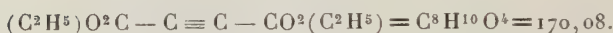
Propiolate d'éthyle

(Point d'ébullition : 119°-120° sous 760^{mm}).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0 ^g ,5929	3851	6495	} Moyenne :
0 ^g ,5599	3617	6460	
			6477

d'où

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..	635,1 ^{cal}
» » à pression constante	635,4
» de formation.....	+44,7

Acétylène dicarbonate d'éthyle

(Point d'ébullition : 107°-108° sous 13^{mm}).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0 ^g ,6050	3417	5648	} Moyenne :
0 ^g ,5852	3288	5620	
			5634

d'où

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..	958,2 ^{cal}
» » à pression constante	958,5
» de formation.....	+143,6

Amylpropiolate d'éthyle

(Point d'ébullition : 111°-112° sous 13^{mm}).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0 ^g ,6145	5101	8301	} Moyenne :
0 ^g ,6188	5125	8282	
0 ^g ,6226	5159	8286	
			8290

d'où

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..	cal 1393,7
» » à pression constante	1395,3
» de formation.....	+104,1

Hexylpropiolate d'éthyle


 (Point d'ébullition : 126°-127° sous 13^{mm}).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0,5425	4607	8492	} Moyenne : 8512
0,5491	4687	8535	
0,5798	4934	8509	

d'où

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..	cal 1550,4
» » à pression constante	1552,3
» de formation.....	+110,9

Hexylpropiolate de propyle


 (Point d'ébullition : 137°-138° sous 12^{mm}).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0 ^g ,5917	5174	8744	} Moyenne : 8752
0 ^g ,6105	5349	8761	

d'où

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..	cal 1716,8
» » à pression constante	1719,0
» de formation.....	+108,1

Phénylpropiolate de méthyle



(Point de fusion : +26°).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0 ^g ,7610	5666	7465	} Moyenne : 7478
0 ^g ,6089	4561	7490	

d'où

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant ..	1196,9 ^{cal}
» » à pression constante	1197,4
» de formation (pris à l'état solide).....	+23,8

Phénylpropiolate d'éthyle(Point d'ébullition : 131°-132° sous 12^{mm}).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0 ^g ,6257	4813	7693	} Moyenne : 7693
0 ^g ,5883	4526	7693	

d'où

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant ..	1339,1 ^{cal}
» » à pression constante	1339,9
» de formation	+45,1

AMIDES.

Amylpropiolamide

(Point de fusion : 91°).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0 ^g ,6533	5395	8258	} Moyenne : 8269
0 ^g ,7204	5977	8290	

d'où

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant ..	1150,3 ^{cal}
» » à pression constante	1151,5
» de formation	+55,0

Hexylpropiolamide

(Point de fusion : 92°).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0 ^g ,6784	5807	8560	} Moyenne :
0 ^g ,6695	5705	8522	
			8541

d'où

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..	1307,9 ^{cal}
» » à pression constante	1309,4
» de formation.....	+60,9

Phénylpropiolamide

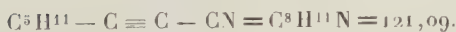
(Point de fusion : 106°).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0 ^g ,7018	5298	7549	} Moyenne :
0,6065	4601	7586	
0,7308	5512	7543	
			7559

d'où

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..	1096,5 ^{cal}
» » à pression constante	1096,9
» de formation.....	-4,8

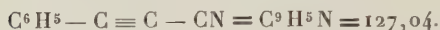
NITRILES.

Nitrile amylopropiolique(Point d'ébullition : 78°-79° sous 13^{mm}).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0 ^g ,3867	3725	9633	} Moyenne :
0 ^g ,3136	3011	9601	
			9617

d'où

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..	1164,5 ^{cal}
» » à pression constante	1165,7
» de formation.....	-28,8

Nitrile phénylpropiolique.(Point d'ébullition : 109°-110° sous 13^{mm}; Point de fusion : 41°).

Substance.	Nombre de calories dégagées.	Chaleur de combustion pour 1 ^g .	
0 ^g ,7273	6395	8792	} Moyenne : 8803
0 ^g ,6992	6163	8814	

d'où

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..	1118,3 ^{cal}
» » à pression constante	1118,8
» de formation.....	-96,2

Nous présenterons maintenant, sous forme de tableau, les résultats essentiels des déterminations qui précèdent.

Substances.	Formules.	Poids molé- culaires.	Chaleurs de combustion		Chaleurs de formation.
			à volume constant.	à pression constante.	
<i>Carbures.</i>					
Heptène (œnanthylidène).....	$C^5H^{11}-C \equiv CH [C^7H^{12}]$	96,09	1090,8	1092,4	- 15
Phényl-1-butène-3.....	$C^6H^5-CH^2-CH^2-C \equiv CH [C^{10}H^{10}]$	130,08	1340,1	1341,5	- 30,75
Phényl-1-butène-3.....	$C^6H^5-CH^2-CH^2-CH \equiv CH^2 [C^{10}H^{12}]$	132,09	1356,8	1358,4	+ 1,9
Phénylacétylène (phényléthine).	$C^6H^5-C \equiv CH [C^8H^6]$	102,05	1024,5	1025,3	- 62,3
Styrolène (phényléthène).....	$C^6H^5-CH \equiv CH^2 [C^8H^8]$	104,06	1045,5	1046,6	- 14,0
Éthylbenzène (phényléthane)...	$C^6H^5-CH^2-CH^2 [C^8H^{10}]$	106,08	1094,3	1095,6	- 6,5
<i>Alcools.</i>					
Amylpropiolique.....	$C^6H^5-C \equiv C-CH^2OH [C^8H^{11}O]$	126,11	1191,8	1193,4	+ 47,8
Hexylpropiolique.....	$C^6H^{13}-C \equiv C-CH^2OH [C^9H^{16}O]$	140,13	1359,9	1341,8	+ 63,3
Phénylpropiolique.....	$C^6H^5-C \equiv C-CH^2OH [C^9H^8O]$	132,06	1138,1	1138,8	- 11,9
Amylphénylpropiolique (benzal- déhyde-œnanthylidène).....	$C^5H^{11}-C \equiv C-CHOH-C^6H^5 [C^{14}H^{18}O]$	202,14	1901,4	1903,5	+ 42,2
<i>Aldéhydes.</i>					
Phénylpropiolique.....	$C^6H^5-C \equiv C-CHO [C^9H^6O]$	130,05	1081,7	1082,2	- 24,9

Substances.	Formules.	Poids molé- culaires.	Chaleurs de combustion		Chaleurs de formation.
			à volume constant.	à pression constante.	
<i>Acétals.</i>					
Diacétal de l'aldéhyde acétylène-dicarbonique.....	$(C^2H^5O)^2 = CH^1 - C \equiv C - CH = (OC^2H^5)^2 [C^{12}H^{22}O^4]$	230, 17	1723, 0	1724, 9	+ 171, 3
Acétal amypropiolique.....	$C^5H^{11} - C \equiv C - CH = (OC^2H^5)^2 [C^{12}H^{22}O^2]$	198, 17	1788, 2	1790, 7	+ 103, 9
Acétal hexylpropiolique.....	$C^6H^{13} - C \equiv C - CH(OC^2H^5)^2 [C^{13}H^{24}O^2]$	212, 19	1944, 5	1946, 4	+ 114, 2
<i>Cétones.</i>					
Acétylphénylacétylène.....	$C^6H^5 - C \equiv C - CO - CH^3 [C^{10}H^8O]$	144, 06	1235, 6	1236, 4	- 15, 2
Propionylphénylacétylène.....	$C^6H^5 - C \equiv C - CO - C^2H^5 [C^{11}H^{10}O]$	158, 08	1386, 1	1387, 2	- 2, 2
Butyrylphénylacétylène.....	$C^6H^5 - C \equiv C - CO - C^3H^7 [C^{12}H^{12}O]$	172, 10	1538, 4	1539, 7	+ 9, 2
Isovalérylphénylacétylène.....	$C^6H^5 - C \equiv C - CO - C^4H^9 [C^{13}H^{14}O]$	186, 11	4721, 4⁽¹⁾	4722, 7	- 40, 0
Caproylphénylacétylène.....	$C^6H^5 - C \equiv C - CO - C^5H^{11} [C^{14}H^{16}O]$	200, 13	1833, 7	1835, 6	+ 41, 0
Benzoylphénylacétylène.....	$C^6H^5 - C \equiv C - CO - C^6H^5 [C^{15}H^{18}O]$	206, 08	1787, 5	1789, 4	- 27, 2
Propionylphénylbutine.....	$C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - C \equiv C - CO - C^2H^5 [C^{13}H^{16}O]$	186, 11	(pris à l'état solide) 1686, 9	1688, 5	+ 24, 2
<i>Acides.</i>					
Amylpropiolique.....	$C^5H^{11} - C \equiv C - CO^2H [C^8H^{12}O^2]$	140, 09	1082, 9	1884, 0	+ 87, 6
Hexylpropiolique.....	$C^6H^{13} - C \equiv C - CO^2H [C^9H^{14}O^2]$	154, 11	1231, 8	1233, 1	+ 102, 4
Phénylpropiolique.....	$C^6H^5 - C \equiv C - CO^2H [C^9H^6O^2]$	146, 05	1022, 0	1022, 3	+ 35, 0
			(pris à l'état solide)		

(¹) Ce composé présente une chaleur de combustion très anormale : la loi d'homologie ferait prévoir 1695 environ ; c'est donc un excès de 30 calories. Nous avons constaté d'autres anomalies dans son étude.

Substances.	Formules.	Chaleurs de combustion		
		Poids moléculaires.	à volume constant.	à pression constante.
<i>Ethers-sels.</i>				
Propiolate d'éthyle.....	$\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CO}^2 (\text{C}^2 \text{H}^5) [\text{C}^5 \text{H}^6 \text{O}^2]$	98,05	635,1	635,4
Acétylène-dicarbonat d'éthyle.	$(\text{C}^2 \text{H}^5) \text{O}^2 \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO}^2 (\text{C}^2 \text{H}^5) [\text{C}^3 \text{H}^{10} \text{O}^4]$	170,08	958,2	958,5
Amylpropiolate d'éthyle.....	$\text{C}^5 \text{H}^{11} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO}^2 (\text{C}^2 \text{H}^5) [\text{C}^{10} \text{H}^{16} \text{O}^2]$	168,13	1393,7	1395,3
Hexylpropiolate d'éthyle.....	$\text{C}^6 \text{H}^{13} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO}^2 (\text{C}^2 \text{H}^5) [\text{C}^{11} \text{H}^{18} \text{O}^2]$	182,14	1550,4	1552,3
Hexylpropiolate de propyle....	$\text{C}^6 \text{H}^{13} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO}^2 (\text{C}^3 \text{H}^5) [\text{C}^{12} \text{H}^{20} \text{O}^2]$	196,16	1716,8	1719,0
Phénylpropiolate de méthyle..	$\text{C}^6 \text{H}^5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO}^2 (\text{CH}^3) [\text{C}^{10} \text{H}^8 \text{O}^2]$	160,06	1196,9 (pris à l'état solide)	1197,4
Phénylpropiolate d'éthyle.....	$\text{C}^6 \text{H}^5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO}^2 (\text{C}^2 \text{H}^5) [\text{C}^{11} \text{H}^{10} \text{O}^2]$	174,08	1339,1	1339,9
<i>Amides.</i>				
Amylpropiolamide.....	$\text{C}^5 \text{H}^{11} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO} - \text{NH}^2 [\text{C}^8 \text{H}^{13} \text{ON}]$	139,11	1150,3	1151,5
Hexylpropiolamide.....	$\text{C}^6 \text{H}^{13} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO} \text{NH}^2 [\text{C}^9 \text{H}^{15} \text{ON}]$	153,13	1307,9	1309,4
Phénylpropiolamide.....	$\text{C}^6 \text{H}^5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO} \text{NH}^2 [\text{C}^9 \text{H}^7 \text{ON}]$	145,06	1096,5	1096,9
<i>Nitriles.</i>				
Nitrile amypropiolique.....	$\text{C}^5 \text{H}^{11} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CN} [\text{C}^8 \text{H}^{11} \text{N}]$	121,09	1164,5	1165,7
Nitrile phénylpropiolique.....	$\text{C}^6 \text{H}^5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CN} [\text{C}^9 \text{H}^5 \text{N}]$	127,04	1118,3	1118,8
				— 28,8
				— 96,2

IV.

	Chaleurs de formation.	Différences.
Eanthylidène :		
$\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^4 - \text{C} \equiv \text{CH}$ (Moureu et André).....	-15,0	74,8
eptane :		
$\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^5 - \text{CH}^3$ (Stohmann).....	+59,8	

Observons d'abord que le groupe III, qui comprend un carbure deux fois acétylénique et un autre deux fois éthylénique, est, par cela même, un peu spécial. Il ne faut donc pas s'étonner si les relations thermochimiques entre les trois carbures de ce groupe sont assez éloignées de celles des autres groupes. La chaleur de formation de l'hexane l'emporte sur celle de l'œnanthylidène de $131^{\text{cal}},4$, ce qui fait, pour une seule liaison acétylénique, $65^{\text{cal}},7$, nombre notablement inférieur à celui qu'on obtient dans les trois autres groupes.

Si l'on compare maintenant les carbures des groupes I, II et IV, on voit que la chaleur de formation de l'œnanthylidène est inférieure à celle de l'heptane d'une quantité ($74^{\text{cal}},8$) sensiblement moindre que celles qu'on observe entre les carbures acétyléniques et les carbures saturés des groupes I et II ($81^{\text{cal}},4$ et $82^{\text{cal}},6$). L'influence propre de la triple liaison semble donc s'atténuer quand le poids de la molécule augmente ⁽¹⁾.

Le rapprochement des groupes qui précèdent et des

l'hexane liquide, $57^{\text{cal}},6$. C'est en retranchant la chaleur de vaporisation probable (7^{cal} , d'après ce que nous savons des carbures voisins) que, en vue de la comparaison de l'hexane avec le dipropargyle et le diallyle (dont les données thermochimiques se rapportent à l'état gazeux), nous avons obtenu, pour la chaleur de formation de l'hexane gazeux, la valeur $50^{\text{cal}},6$.

(1) On trouve quelques considérations du même ordre dans l'Ouvrage de Berthelot sur la *Thermochimie*, t. I, p. 475.

groupes ci-dessous montrera le retentissement des fonctions surajoutées (alcool, acide, éther-sel) sur la différence entre les chaleurs de formation des composés acétyléniques et les composés saturés d'un même groupe ⁽¹⁾.

V.

	Chaleurs de formation.	Différences.
Alcool propiolique :		
$\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{OH}_{\text{gaz}}$ (Thomsen).....	Cal 10,2	Cal 35,3
Alcool allylique :		
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}_{\text{gaz}}$ (Th.).....	25,1	75,1
Alcool propylique :		
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}_{\text{gaz}}$ (Th.).....	65,6	40,5

VI.

Acide amypropiolique :		
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)^4 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO}_2\text{H}$ (M. et A.).....	+ 87,6	83,1
Acide caprylique :		
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)^6 - \text{CO}_2\text{H}$ (Louguinine).....	+ 171,1	

VII.

Acide hexylpropiolique :		
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)^5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO}_2\text{H}$ (M. et A.).....	+ 102,4	83,1
Acide nonylique :		
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)^7 - \text{CO}_2\text{H}$ (Loug.).....	+ 186,1	

VIII.

Acide stéarolique :		
$\text{C}^8\text{H}^{17} - \text{C} \equiv \text{C} - (\text{CH}_2)^7 - \text{CO}_2\text{H}$ (Stohmann et Langbein)....	+ 179,0	
Acide oléique :		
$\text{C}^8\text{H}^{17} - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)^7 - \text{CO}_2\text{H}$ (St. et La.).....	+ 195,2	55,1
Acide élaïdique :		
$\text{C}^8\text{H}^{17} - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)^7 - \text{CO}_2\text{H}$ (St. et La.).....	+ 212,8	
Acide stéarique :		
$\text{C}^8\text{H}^{17} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - (\text{CH}_2)^7 - \text{CO}_2\text{H}$ (St., Kl., La.).....	+ 234,8	

(1) Nous n'avons trouvé, dans la littérature, aucune détermination des chaleurs de formation des nitriles saturés correspondant à nos nitriles acétyléniques. Aucune comparaison ne nous a donc été possible entre les nitriles.

IX.

Acide acétylène-dicarbonique :		
$\text{CO}^2\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO}^2\text{H}$ (St., Kl.).....	+140,4	} 90,8
Acide fennarique :		
$\text{CO}^2\text{H} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}^2\text{H}$ (Loug.).....	+196,6	
Acide maléique :		
$\text{CO}^2\text{H} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}^2\text{H}$ (Loug.).....	+189,9	}
Acide succinique :		
$\text{CO}^2\text{H} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H}$ (Loug.).....	+231,2	}

X.

Propiolate d'éthyle :		
$\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ (M. et A.).....	+ 44,7	} 77,6
Propionate d'éthyle :		
$\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$	+122,3 (1)	}

XI.

Acétylène-dicarbonate d'éthyle :		
$\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ (M. et A.).....	+143,6	} 89,3
Succinate d'éthyle :		
$\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ (Loug.).....	+232,9	}

On voit que la fonction alcool (groupe V) a fait tomber la différence de 82,6 qu'elle était dans les carbures correspondants (groupe II), à 75,8.

Au contraire, la fonction acide exalte les différences. En effet, alors que, entre les carbures du groupe IV elle est de 74,8, elle atteint 83,5 et 83,7 dans les acides des groupes VI et VII, qui dérivent, par addition des éléments de l'anhydride carbonique, des carbures du groupe IV ou des carbures homologues immédiatement supérieurs.

On remarquera qu'entre les acides stéarolique et stéarique (groupe VIII) la différence des chaleurs de formation est tombée à 55,8. Il y a deux raisons principales à cet abaissement. Tout d'abord, les molécules sont très grosses,

(1) Moyenne calculée d'après les chaleurs de formation qui ont été mesurées pour l'acétate et le butyrate.

et nous avons montré ci-dessus que l'influence de la liaison acétylénique allait en diminuant à mesure que le poids moléculaire augmentait. En second lieu, contrairement à ce qui existe chez les acides acétyléniques des groupes VI et VII (comme aussi du groupe IX), le groupement fonctionnel acide n'est pas ici voisin de la liaison acétylénique, dont il se trouve, au contraire, séparé par 7 atomes de carbone. L'acide stéarolique est donc assez peu comparable aux acides amypropiolique et hexylpropiolique.

Dans le groupe IX, qui comprend des acides bibasiques, la différence s'exalte jusqu'à la valeur 90,8, ce qui prouve surabondamment l'influence des fonctions acides.

L'influence de la fonction éther-sel, peu sensible dans le groupe X (éthers d'acides monobasiques), où la différence (77,6) est même inférieure à ce qu'elle est dans le groupe II des carbures correspondants (82,6), s'accroît dans le groupe XI (éthers d'acides bibasiques), où la différence s'élève jusqu'à 89,3.

Une conclusion se dégage de toutes ces constatations : la chaleur d'hydruration des composés acétyléniques de la série grasse en composés saturés est considérable ; elle est de l'ordre de 80 calories. Et ce nombre élevé explique la stabilité bien connue des composés saturés comparativement aux composés non saturés.

Si l'on considère l'étape intermédiaire, on remarquera, comme il arrive si souvent dans les réactions où un même élément peut se fixer en proportion différentes, que la fixation de la première moitié de l'hydrogène (2 atomes), pour former un composé éthylénique, libère généralement plus de la moitié de la chaleur dégagée pour la saturation complète.

b. — Série aromatique.

La chaleur d'hydruration de la liaison acétylénique dans la série aromatique est nettement plus faible que dans

la série grasse. On s'en rendra d'abord compte en examinant le groupe XII, où la différence entre les chaleurs de formation du phénylacétylène et de l'éthylbenzène n'est que de 68^{cal},8.

XII.

Phénylacétylène $C^6H^5-C \equiv CH$ (M. et A.).	-62,3	$\left. \begin{array}{l} \text{Cal} \\ 48,1 \\ \text{Cal} \end{array} \right\} \text{Cal}$	68,8
Styrolène $C^6H^5-CH=CH^2$ (M. et A.).	-14,2		
Éthylbenzène $C^6H^5-CH^2-CH^3$ (M. et A.).	+ 6,5		

Les carbures du groupes XIII sont mixtes (gras-aromatiques), puisque le noyau aromatique n'est pas contigu à la liaison acétylénique ou éthylénique. La donnée relative à l'hydruration complète de la triple liaison manque. On peut remarquer que le passage du carbure acétylénique au carbure éthylénique dégage une quantité de chaleur comparable (un peu plus forte) à celle de la transformation parallèle dans le groupe XII, et que cette quantité de chaleur (52,6) est sensiblement supérieure aux plus fortes que nous ayons rencontrées dans la série grasse (43,5, 42,7 et 43,6; groupes I, II et III).

La diminution de la chaleur d'hydruration complète de la liaison acétylénique, dont nous avons parlé ci-dessus, se retrouve dans les acides du groupe XIV; cette chaleur d'hydruration (75,3) est toutefois supérieure à celle qu'on observe dans le groupe des carbures d'où ces acides dérivent par addition d'anhydride carbonique (68,8, groupe XII).

XIII.

Phényl-1-butine-3 $C^6H^5(CH^2)^2-C \equiv CH$ (M. et A.).	- 50,7	$\left. \begin{array}{l} \text{Cal} \\ 52,6 \\ \text{Cal} \end{array} \right\}$
Phényl-1-butène-3 $C^6H^5(CH^2)^2-CH=CH^2$ (M. et A.).	+ 1,9	

XIV.

Acide phénylpropiolique $C^6H^5-C \equiv C-CO^2H$ (M. et A.).	+ 35,0	$\left. \begin{array}{l} \text{Cal} \\ 48,7 \\ 26,6 \end{array} \right\}$	75,3
Acide cinnamique $C^6H^5-CH=CH-CO^2H$ (Ossipoff)...	+ 83,7		
Acide hydrocinnamique $C^6H^5-CH^2-CH^2-CO^2H$ (St.).	+ 110,3		

Le passage, par fixation de H^2 , de l'acétylphénylacétylène à la cétone correspondante et de l'aldéhyde phénylpropiolique à l'aldéhyde correspondant (groupes XV et XVI), est sensiblement moins exothermique (42,8 et 38,1) que l'hydruration correspondante dans les groupes XII, XIII et XIV (48,1, 52,6, et 48,7).

XV.

Acétylphénylacétylène $C^6H^5 - C \equiv C - CO - CH^3$ (M. et A.).....	^{Cal} -15,2	} 42,8
Benzalacétone $C^6H^5 - CH = CH - CO - CH^3$ (St.).....	+27,6	

XVI.

Aldéhyde phénylpropiolique $C^6H^5 - C \equiv C - CHO$ (M. et A.).....	-24,9	} 38,1
Aldéhyde cinnamique $C^6H^5 - CH = CH - CHO$ (St.).....	+13,5	

L'influence des noyaux aromatiques devient encore plus manifeste si l'on envisage les composés diphénylés. La chaleur d'hydruration s'abaisse, respectivement, à 30,6 pour le passage du tolane au stilbène, et à 21,1 pour le passage du stilbène au dibenzyle (groupe XVII).

XVII.

Tolane $C^6H^5 - C \equiv C - C^6H^5$ (St. et Kl.).....	^{Cal} -73,7	} 30,6	} 46,1
Stilbène $C^6H^5 - CH = CH - C^6H^5$ (B. et Vi.).....	-43,1		
Dibenzyle $C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - C^6H^5$ (B. et K.).....	-27,0	^{Cal} 16,1	

En résumé, on voit que si la chaleur d'hydruration de la liaison acétylénique est nettement moindre dans la série aromatique que dans la série grasse, cette réaction reste toujours très exothermique.

B. — INCREMENT THERMOCHIMIQUE DE LA LIAISON ACÉTYLÉNIQUE.

On sait, par de très nombreuses déterminations effectuées sur les séries homologues, que la combustion du résidu CH^2 , dans une molécule où il est attaché par des

liaisons carbonées simples, dégage 157 calories, soit $6^{\text{cal}},3$ de moins que la combustion des éléments (C diamant + H^2) séparés. Il en résulte, pour la chaleur de formation apparente de ce résidu CH^2 , $6^{\text{cal}},3$. Si nous admettons que l'enchaînement de CH^2 par des liaisons carbonées simples ne dégage sensiblement pas de chaleur ⁽¹⁾, nous dirons que la fixation d'un atome d'hydrogène sur un atome de carbone, en chaîne saturée, dégage, en chiffres ronds, 3 calories.

Ceci posé, comme nous avons vu que la fixation de 4 atomes d'hydrogène sur une liaison acétylénique d'un carbure de la série grasse libère, pour les premiers termes, environ 82 calories, nous pourrions dire que l'excès d'énergie de la triple liaison sur la liaison simple sera de

$$82 - 4 \times 3 = 70^{\text{cal}}.$$

On peut appeler cet excès d'énergie *incrément thermo-chimique* de la liaison acétylénique.

Nous trouverions de même, pour l'incrément thermo-chimique de la liaison éthylénique,

$$39 - 2 \times 3 = 33^{\text{cal}}.$$

Il est clair que ces incréments suivraient, parallèlement, les différences de chaleurs d'hydruration qui ont été trouvées pour les divers groupes de composées présentant, outre la fonction acétylénique (ou éthylénique), des fonctions surajoutées.

On pourrait adopter un incrément fixe, tiré arbitrairement de l'examen des termes les moins carbonés, ou de termes plus élevés dans la série. Les résultats devraient être alors traduits en ajoutant à l'incrément adopté l'excès,

(1) Hypothèse fort plausible, attendu que les deux variétés allotropiques diamant et graphite, dont le degré de condensation atomique doit être différent, présentent cependant des chaleurs de combustion très voisines.

positif ou négatif, des chaleurs d'hydruration observées sur cet incrément, selon la nature des fonctions surajoutées. En d'autres termes, on dirait, suivant les cas, qu'il y a exaltation ou abaissement de la chaleur d'hydruration.

Ces remarques sont analogues à celles qui ont été faites dans l'étude de la réfraction et de la dispersion moléculaires ⁽¹⁾, ainsi que dans celle du pouvoir rotatoire magnétique des mêmes composés acétyléniques ⁽²⁾.

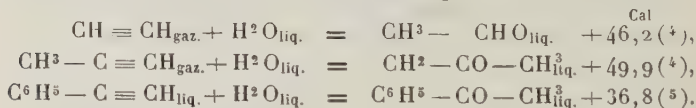
Nous tenons à rappeler ici, en terminant, que Lemoult, dans deux importants Mémoires sur le calcul des chaleurs de combustion des composés organiques ⁽³⁾, a fait une tentative fort intéressante en vue de pouvoir calculer à l'avance les chaleurs de formation de la plupart des corps organiques, et en particulier des composés acétyléniques, quand on connaît simplement leur structure moléculaire.

C. — REMARQUES SUR LA FIXATION DE L'EAU.

La fixation de l'eau sur un carbure acétylénique, pour former une cétone (aldéhyde dans le cas de l'acétylène), qui peut se traduire ainsi :



est un phénomène qui dégage une énorme quantité de chaleur, comme le montrent les exemples suivants :



⁽¹⁾ *Loc. cit.*

⁽²⁾ *Loc. cit.*

⁽³⁾ *Ann. de Chim. et. de Phys.*, 8^e série, t. I, p. 496; *Journ. de Chimie-Physique*, t. XI, p. 805.

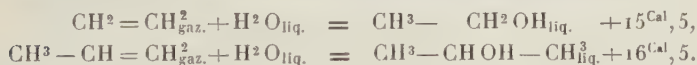
⁽⁴⁾ BERTHELOT, *Thermochimie*, t. I, p. 515.

⁽⁵⁾ Différence entre la chaleur de combustion du phénylacétylène 1025^{cal},3, déterminée par nous, et celle de l'acétophénone 988^{cal},5, mesurée par Stohmann (BERTHELOT, *Thermochimie*, t. II, p. 529).

On conçoit ainsi que ces réactions soient fort éloignées de la réversibilité. Il est pratiquement impossible de préparer un carbure acétylénique $R-C \equiv C-R'$ par déshydratation *directe* de la cétone correspondante $R-CO-CH_2-R'$; la transformation ne s'effectue que par voie *indirecte*.

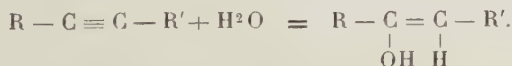
La transformation des nitriles $R-C \equiv N$, où la triple liaison est entre carbone et azote, en amides $R-CONH_2$, dégage, par contre, beaucoup moins de chaleur que celle des carbures acétyléniques en cétones (une dizaine de calories en moyenne) (1). Aussi la réaction est-elle aisément réversible : on prépare couramment les nitriles en soustrayant *directement* une molécule d'eau aux amides.

Dans le même ordre d'idées, observons que, lorsque l'eau se fixe sur une liaison éthylnique pour donner un alcool, OH se portant sur l'un des deux atomes de carbone et H sur l'autre, le dégagement de chaleur est beaucoup moindre que dans le cas de l'hydratation de la liaison acétylénique avec formation de cétone; exemples :



Et cela explique encore la facile déshydratation *directe* des alcools avec formation de carbures éthylniques.

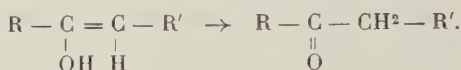
On pourrait imaginer que, dans l'hydratation des carbures acétyléniques, l'eau se fixe d'abord sur la triple liaison en donnant un émol :



Si, en outre, on supposait que ce mode d'hydratation se produit avec la même énergie que celle qui est mise en jeu dans la transformation des carbures éthylniques en

(1) BERTHELOT, *Thermochimie*, t. II, p. 832-833.

alcools, on voit qu'il resterait une provision d'énergie d'une trentaine de calories ($46 - 16 = 30$) pour l'isomérisation tautomérique de l'énol en cétone :



Dans cette hypothèse, la disparition d'une double liaison entre carbone et carbone, sans fixation d'éléments nouveaux, et avec création d'une double liaison entre carbone et oxygène ($-\text{C}-$), serait fortement exothermique.

Malheureusement, les données expérimentales font ici totalement défaut. Il y aurait là une question intéressante de Mécanique chimique à étudier.

HYDROGÉNATIONS CATALYTIQUES EN PRÉSENCE DE NOIR DE PLATINE. TRANSFORMATION EN ALCOOLS DES ALDÉHYDES ET DES CÉTONES;

PAR M. G. VAVON.

Le présent Mémoire a pour but l'exposé succinct de mes recherches sur les hydrogénations catalytiques en présence de noir de platine et plus particulièrement de celles qui concernent la transformation des aldéhydes et des cétones en alcools ⁽¹⁾.

Ce Mémoire se divise en sept Chapitres :

⁽¹⁾ Ces recherches ont fait l'objet de plusieurs Notes présentées à l'Académie des Sciences : VAVON, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXLIX, p. 997; t. CL, p. 1127; t. CLII, p. 1675; t. CLIII, p. 68; t. CLIV, p. 359 et 1705.

On trouvera un exposé plus détaillé dans ma Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences de Paris, 1913.

I. *Exposé du mode opératoire* (préparation, emploi et régénération du catalyseur).

II. *Aldéhydes aromatiques* (aldéhydes benzoïque, salicylique, méthyl-, benzoyl-salicylique, anisique, vaniline, méthyl-, éthyl-, acétyl-, benzoyl-vanilline, pipéronal, aldéhyde cinnamique).

III. *Aldéhydes grasses* (aldéhydes éthylique, isovalérylique, œnanthylique, citral).

IV. *Cétones aliphatiques* (acétone ordinaire, méthyl-éthylcétone, propione, butyrone, acétylacétone, acétylacétate d'éthyle).

V. *Cétones aromatiques* (acétophénone, benzophénone).

VI. *Cétones cycliques* (cyclopentanone, cyclohexanone).

VII. *Cétones non saturées* (oxydes de mésityle, phorone, benzylidène-acétone).

CHAPITRE I.

Préparation, emploi, régénération du catalyseur.

Préparation du noir de platine. — L'activité du platine, en tant que catalyseur d'hydrogénation, varie dans des proportions considérables suivant son mode de préparation : la mousse obtenue par calcination du chloroplatinate d'ammoniaque se montre tout à fait inactive à froid ; à peine plus actif est le noir résultant de la réduction de chlorure par l'hydrazine. Au contraire, si l'on s'adresse au procédé de Löw ⁽¹⁾, qui consiste à réduire le chlorure en milieu alcalin par le formol, on obtient alors un catalyseur puissant et robuste. Mais, même par ce procédé, il est nécessaire, pour obtenir un bon noir de platine, d'apporter le plus grand soin à sa préparation, car de faibles modifications dans la conduite de l'opé-

(1) Löw, *Ber. d. d. ch. G.*, t. XXIII, 1890, p. 289.

ration peuvent réduire considérablement l'activité du catalyseur.

Je décrirai donc en détail le mode opératoire.

Le platine est traité par une eau régale fortement chlorhydrique (4 parties de la solution commerciale d'acide chlorhydrique pour 1 partie d'acide azotique et 5 d'eau). On chauffe légèrement jusqu'à disparition complète du métal. On évapore alors à sec, en élevant la température jusqu'aux environs de 160°. Puis, à deux reprises différentes, on redissout le résidu dans un peu d'acide chlorhydrique qu'à chaque fois on évapore à sec, ceci afin de bien éliminer les produits nitreux dont la présence diminue l'activité du noir préparé. Le chlorure ainsi obtenu est dissous dans son poids d'eau. En général, il reste un peu de chlorure platineux insoluble qui s'est formé au moment de l'évaporation à sec; sa présence ne gêne en rien. A 20 parties en poids de cette solution, on ajoute 15 parties de formol commercial. Le tout est refroidi dans la glace. On verse alors, goutte à goutte, une solution de 10 parties de soude dans 10 parties d'eau, en ayant soin d'agiter constamment et d'éviter toute élévation de température. Ceci fait, soit au bout d'une heure ou deux, on abandonne le mélange à lui-même jusqu'au lendemain. On le verse alors sur un filtre; le liquide qui s'écoule est légèrement jaune; il contient encore un peu de chlorure de platine non réduit, qu'on pourra recueillir ultérieurement. La filtration terminée, on commence à laver le platine; mais bientôt on s'aperçoit qu'il passe un liquide noir. On cesse alors tout lavage; peu après se font entendre de petits crépitements, et c'est seulement lorsqu'ils ont cessé, au bout de plusieurs heures, qu'on commence à remettre de l'eau sur le métal. Il est indispensable de laver longuement le platine et il est bon de continuer encore le lavage, même lorsque le liquide qui filtre ne donne plus aucun louche avec l'azotate d'argent. Cette partie

de la préparation est très importante : si elle est incomplètement faite, on risque d'avoir un platine tout à fait inactif pour les hydrogénations, bien qu'il soit apte à catalyser des réactions d'oxydation.

Le noir, bien lavé, est mis à sécher dans le vide sulfurique et peut être employé dès le lendemain.

Mode d'emploi. — Si le corps à hydrogéner est solide, on le dissout dans un solvant approprié (éther, alcool, acétate d'éthyle, acide acétique, eau, etc.), mais, même quand il est liquide, on a presque toujours avantage à l'étendre d'un de ces solvants. Le choix de ce dernier a parfois, comme on le verra dans la suite, une très grande importance.

Le mélange ainsi obtenu est versé dans le récipient où doit s'effectuer la réduction. (On peut prendre tout simplement une de ces fioles coniques à tubulure latérale dont on se sert dans les laboratoires pour essorer à la trompe. Un bon bouchon de liège, bien malaxé, est suffisant pour en assurer la fermeture complète et empêcher toute fuite d'hydrogène.)

On chasse l'air de la fiole par un courant de gaz carbonique ⁽¹⁾ et l'on introduit le platine. Puis, par un tube de verre traversant le bouchon de liège, on fait arriver un courant d'hydrogène à la surface du liquide; quand on juge que le récipient est plein de ce gaz, on arrête le courant, on remplace le tube par un bout d'agitateur qui assure la fermeture et l'on adapte à la tubulure latérale un tube de caoutchouc à vide qui relie la fiole à un gazomètre plein d'hydrogène (appareil Deville gradué). On fixe alors le récipient sur un agitateur mécanique qu'on

(1) Cette précaution n'est pas inutile, car il arrive que les vapeurs du solvant, surtout dans le cas de l'éther, mélangées à l'air, s'enflamment au contact du platine au moment où l'on fait tomber celui-ci dans le liquide.

met en mouvement, et l'absorption du gaz commence aussitôt.

La durée de l'opération est très variable suivant la nature du corps mis en œuvre et suivant l'activité du platine. Lorsque l'absorption cesse, on arrête l'agitateur, on fait passer un courant de gaz carbonique pour chasser l'hydrogène du récipient et l'on filtre le liquide, produit de la réduction.

Ce mode opératoire n'est pas indispensable; on peut aussi faire passer un courant d'hydrogène dans le liquide à réduire contenant le noir de platine; celui-ci est alors maintenu partiellement en suspension par suite de l'agitation due au courant gazeux. Mais ce procédé présente par rapport au précédent de multiples inconvénients : la réduction est beaucoup plus lente, de plus une grande quantité d'hydrogène reste inabsorbée et peut entraîner une notable partie du corps mis en expérience dans le cas où celui-ci est volatil. D'autre part, rien n'indique la fin de l'opération et l'on ne peut suivre la réduction dans ses différentes phases comme dans le procédé décrit plus haut. Dans ce dernier, on peut en effet à chaque instant, par une simple lecture de volume, déterminer la quantité d'hydrogène absorbé et suivre par conséquent la réaction d'une façon continue. *En particulier, lorsque le corps fixera plusieurs molécules d'hydrogène et que la réaction se fera en plusieurs temps, on pourra arrêter l'opération au moment précis où se trouveront absorbées une, deux, trois, etc. molécules d'hydrogène et obtenir ainsi les composés intermédiaires.* C'est là, je crois, l'une des particularités les plus intéressantes de cette méthode.

Fatigue et régénération du catalyseur. — Le noir de platine n'est pas susceptible de provoquer la fixation de quantités illimitées d'hydrogène. Sa puissance, à ce point de vue, dépend non seulement de sa valeur propre,

mais aussi de la nature du corps mis en expérience : 1^g d'un noir de platine déterminé pourra fixer un volume d'hydrogène bien plus grand sur du pipéronal, par exemple, que sur de l'acétone ordinaire, ces deux corps, dans les deux cas, étant pris en quantité suffisante pour que le catalyseur soit épuisé avant que la réduction ne soit complète.

Si, dans une opération, on met trop peu de platine, la vitesse de réaction, grande au début, diminue d'une façon continue et finit par être nulle avant que la réduction ne soit terminée. Or, j'ai remarqué que ce platine, devenu inactif, *n'avait perdu ses propriétés catalytiques que temporairement*. On peut les lui rendre sans qu'il soit nécessaire de le transformer en chlorure. Il suffit de décanter le liquide, de laver le noir à plusieurs reprises avec de l'éther et de le laisser ensuite à l'air pendant un jour ou deux. Il présente alors une activité analogue à celle qu'il avait au début.

On arrive au même résultat et bien plus rapidement, si on le chauffe quelque temps à l'étuve aux environs de 200°. Une demi-heure de chauffe suffit à lui rendre ses affinités primitives. Cette remarque présente un grand intérêt pratique : on peut employer dans chaque expérience la totalité de platine dont on dispose, puisque, la réduction terminée, on le rend rapidement apte à en effectuer une nouvelle. De cette façon, on peut donc faire porter chaque opération sur une grande quantité de matière.

A côté de cette fatigue temporaire, le platine qui a servi dans de nombreuses expériences finit pas perdre ses propriétés peu à peu et d'une façon définitive. Ceci n'arrive d'ailleurs qu'au bout d'un nombre d'opérations très grand : avec un échantillon de 15^g de noir, j'ai pu hydrogéner 6^{kg} d'essence de térébenthine et fixer environ 1000^l d'hydrogène en une douzaine d'opérations; avec

un autre échantillon, j'ai effectué une cinquantaine d'expériences successives sur les aldéhydes aromatiques; dans les deux cas, l'activité du catalyseur, quoique un peu plus faible qu'au début, était encore très notable.

Pour que le noir de platine puisse ainsi servir un grand nombre de fois, il est nécessaire après chaque opération de bien le laver à l'éther, surtout si la réduction a été faite dans l'alcool. Il arrive, en effet, que, s'il reste un peu de ce dernier solvant dans les pores du métal, il se produit, lorsque l'éther est évaporé, une oxydation qui, dégagant beaucoup de chaleur, porte le platine au rouge. Celui-ci est alors incapable de provoquer la moindre hydrogénation, bien qu'il soit encore susceptible de catalyser les réactions d'oxydation.

Il faut également bien se garder de mettre le noir de platine à l'étuve avant qu'il ne soit complètement débarrassé de toute trace d'éther. A cet effet, je fais habituellement passer, pendant une demi-heure environ, un léger courant d'air sur le catalyseur en aspirant par une trompe à eau, et ce n'est qu'ensuite que je le porte à l'étuve.

En résumé, à condition de prendre des précautions suffisantes, un même échantillon de noir de platine pourra servir à un très grand nombre d'opérations différentes et conserver néanmoins une activité suffisante.

CHAPITRE II.

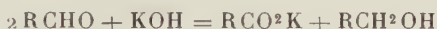
Hydrogénation des aldéhydes aromatiques.

Les aldéhydes aromatiques sont d'une obtention facile. A côté de celles qui, comme la vanilline, l'aldéhyde cinnamique, peuvent être retirées des produits naturels, il en existe d'autres que l'industrie livre à bas prix, mettant à profit différents modes de préparation : c'est l'aldéhyde benzoïque fabriquée à partir du chlorure de benzyle, l'al-

déhyde anisique, la vanilline, le pipéronal, obtenus par oxydation de l'anéthol, l'isoeugénol, l'isosafrol; c'est l'aldéhyde salicylique préparée par l'action du chloroforme et de la soude sur le phénol.

Les aldéhydes aromatiques étant faciles à obtenir, on peut songer à les prendre comme point de départ pour la préparation des alcools de cette série et de leurs dérivés. Plusieurs méthodes ont été proposées.

La plus ancienne, celle de Cannizaro, consiste à chauffer l'aldéhyde avec une solution alcoolique de potasse; il se forme un mélange équimoléculaire de l'alcool et de l'acide correspondants, suivant l'équation



Dans cette méthode, le rendement en alcool ne saurait donc être supérieur à 50 pour 100, encore est-il souvent loin d'atteindre cette limite. Cannizaro appliqua d'abord ce procédé au cas de l'aldéhyde benzoïque. Plus tard, en collaboration avec Bertagnini, il hydrogéné l'aldéhyde anisique, mais échoua avec l'aldéhyde salicylique ⁽¹⁾. Tiemann ⁽²⁾ échoua dans le cas de la vanilline. A l'inconvénient de ne donner que des rendements assez faibles, cette méthode ajoute donc celui de n'être pas générale.

Une autre méthode est celle qui consiste à employer l'hydrogène naissant fourni par l'amalgame de sodium et l'eau. Tandis que Friedel ⁽³⁾ préparait ainsi l'alcool benzylique avec un rendement d'environ 50 pour 100; Tiemann ⁽⁴⁾, avec la vanilline, obtenait surtout de l'hydrovanilloïne $\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{O}^6$ à côté d'un peu d'alcool vanillique

⁽¹⁾ CANNIZARO, *Lieb. An. d. Ch.*, t. LXXXVIII, 1853, p. 129; CANNIZARO et BERTAGNINI, *Ibid.*, t. XCVIII, 1856, p. 190.

⁽²⁾ TIEMANN, *Ber. d. d. ch. G.*, t. VIII, 1875, p. 1124.

⁽³⁾ FRIEDEL, *Bull. Soc. ch.*, 1862, p. 18.

⁽⁴⁾ TIEMANN, *Ber. d. d. ch. G.*, t. VIII, 1875, p. 1126.

et de même Fittig et Remsen ⁽¹⁾ arrivaient péniblement à l'alcool pipéronylique, l'hydropipéroïne et l'isohydropipéroïne étant les produits principaux de la réaction. Ce procédé donne donc souvent de faibles rendements en alcool, la molécule ayant une tendance très nette à se doubler. De plus, les expériences sont de longue durée : c'est ainsi que Tiemann obtint l'alcool vanillique par une opération qui se prolongea pendant un mois.

La méthode de MM. Sabatier et Senderens, d'un emploi si commode en série grasse, ne saurait convenir aux aldéhydes aromatiques. L'hydrogénation est, en effet, trop profonde et, quelque précaution qu'on prenne, on obtient non l'alcool, mais le carbure correspondant.

L'hydrogénation catalytique à froid en présence de platine permet, au contraire, de préparer les alcools aromatiques à partir des aldéhydes, avec des rendements souvent quantitatifs, en tous cas toujours excellents. Par suite de ces rendements élevés, les alcools sont obtenus très purs de premier jet.

Cette méthode est d'un emploi général, du moins autant que permettent de l'affirmer les expériences qui ont porté sur les *aldéhydes benzoïque, anisique, salicylique, méthyl- et benzoyl-salicylique, la vanilline et ses dérivés (méthyl-, éthyl-, acétyl- et benzoyl-vanilline), le pipéronal et l'aldéhyde cinnamique.*

C'est à l'étude des résultats obtenus avec les corps précédents que sera consacré ce Chapitre.

Aldéhyde benzoïque $C^6H^5 - CHO$.

L'aldéhyde benzoïque s'hydrogène très aisément par la méthode au noir de platine. La réduction est facilitée par l'addition d'un solvant comme l'éther, l'acétate d'éthyle

(1) FITTIG et REMSEN, *Lieb. An. d. Ch.*, t. CLIX, 1871, p. 138.

ou l'alcool. Ce dernier donne d'excellents résultats; l'hydrogénation est alors rapide, ainsi que le montre l'exemple suivant : une molécule d'aldéhyde, soit 106^g, étendue de son poids d'alcool éthylique, a fixé 22^l d'hydrogène en 2 heures et demie, la quantité de platine employée étant de 8^g.

Le produit formé distille à point fixe et l'on obtient ainsi 100^g d'alcool benzylique; le rendement est donc presque théorique.

La réduction effectuée dans ces conditions n'atteint pas le noyau benzénique ⁽¹⁾.



La potasse alcoolique ne permet pas d'effectuer la réduction de l'aldéhyde salicylique ⁽²⁾. Au contraire, l'emploi de l'amalgame de sodium conduit à la saligénine, ainsi que l'ont montré Beilstein et Reinecke ⁽³⁾. C'est, d'après Tiemann, l'une des rares aldéhydes aromatiques qui ne donnent pas de produits de condensation sous l'action de l'amalgame de sodium.

La réduction de cette aldéhyde se fait facilement par l'hydrogène en présence de noir de platine. Les alcools

⁽¹⁾ Si l'on emploie comme solvant l'acide acétique et si l'on met une grande quantité de platine, la réduction peut, dépassant le terme alcool benzylique, atteindre le noyau et aussi la fonction alcool. Ainsi, dans une expérience portant sur 28^g d'aldéhyde benzoïque dilués dans 60^g d'acide acétique, en présence de 18^g de platine, il s'était fixé au bout de 24 heures 14^l d'hydrogène au lieu de 6^l qu'aurait exigé la formation unique d'alcool benzylique. Mais, même dans ces conditions, l'hydrogénation du noyau et de la fonction alcool est pénible et lente, c'est ainsi que les six premiers litres furent absorbés en 35 minutes, les huit autres en 24 heures. Dans cette expérience, il s'était formé une notable quantité de toluène.

⁽²⁾ TIEMANN, *Ber. d. d. ch. G.*, t. VIII, 1875, p. 1126.

⁽³⁾ BEILSTEIN et REINECKE, *Lieb. An. d. Ch.*, t. CXXVIII, p. 179.

méthylque et éthylique sont les solvants où la réaction est le plus rapide : 54^g d'aldéhyde salicylique, dissous dans 200^g d'alcool méthylque, ont été complètement transformés en saligénine après 2 heures d'agitation en présence de 8^g de platine.

Le volume d'hydrogène absorbé est théorique.

Par évaporation du solvant, on obtient un solide légèrement jaune, qu'il suffit de laver à la benzine pour le décolorer. Il fond à 86°-87°, point de fusion de la saligénine. Ici encore, l'aldéhyde est donc intégralement transformée en alcool.

Si, dans l'aldéhyde salicylique, on bloque la fonction phénol par un radical alcoolique ou acide, la réduction s'effectue sans plus de difficulté.



36^g d'aldéhyde méthylsalicylique étendus de 150^g d'éther, ont été réduits en 2 heures et demie, à l'aide de 8^g de platine. On obtient ainsi la méthylsaligénine, corps que Cannizaro et Körner ⁽¹⁾ avaient déjà préparé par l'action de l'iodure de méthyle sur le dérivé sodé de la saligénine.

Cet alcool bout à 125° sous 13^{mm}, soit environ 10° plus bas que son isomère l'alcool anisique.

$$n_D^{17} = 1,549; \quad d_4^{17} = 1,128.$$

L'acétate de cet alcool est un liquide à odeur agréable qui bout à 130° sous 12^{mm}.

$$n_D^{17} = 1,515; \quad d_4^{17} = 1,117.$$

Le benzoate bout à 206° sous 12^{mm}. Abandonné à lui-même, il finit par cristalliser. Très soluble dans l'éther,

(1) CANNIZARO et KÖRNER, *Ber. d. d. ch. G.*, t. V, 1872, p. 436.

l'acétate d'éthyle, la benzine, il l'est un peu moins dans l'alcool et très peu dans la ligroïne à froid, tandis qu'il s'y dissout aisément à chaud. Par cristallisation dans ce dernier solvant, on l'obtient sous forme de beaux cristaux monocliniques fondant à 59° (1).



L'action du chlorure de benzoyle sur l'aldéhyde salicylique, en présence de soude, conduit à l'aldéhyde benzoysalicylique, liquide épais distillant à 207°-208° sous 13mm.

La réduction de cette aldéhyde est un peu plus lente que celle de l'aldéhyde salicylique : 22^g d'aldéhyde benzoysalicylique dissous dans 100^g d'éther acétique ont fixé 21,3 d'hydrogène en 2 heures, la quantité de platine employée étant de 8^g.

Après évaporation du solvant, on a un solide très soluble dans l'éther, l'alcool, l'acétate d'éthyle, la benzine et presque insoluble dans le pétrole. Cristallisé par refroidissement dans un mélange à parties égales de benzine et de ligroïne, il se présente en fines aiguilles soyeuses fondant à 66°.

Analyse. — 0^g,1993 de substance ont donné 0^g,099 d'eau et 0^g,5339 de gaz carbonique, d'où, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁴ H ¹² O ³ .
H	5,32	5,26
C	73,15	73,68

J'ai également tenté la réduction de l'aldéhyde *acétylsalicylique*. Ce corps absorbe bien la quantité théorique

(1) M. Duffour a fait paraître une description détaillée des cristaux obtenus au cours de ce travail dans le *Bulletin de la Société française de Minéralogie*, t. XXXVI, 1913, p. 25-38.

d'hydrogène, mais lorsqu'on distille le produit obtenu, celui-ci se décompose même dans un vide de 12^{mm} de mercure, en donnant une résine insoluble dans tous les solvants usuels.



L'alcool anisique a été préparé par Cannizaro et Bertagnini en traitant l'aldéhyde anisique par la potasse alcoolique (1).

L'alcool ainsi formé distille vers 248° et fond à 23°. Les auteurs en firent le chlorure, mais n'en préparèrent pas d'autres éthers faute de matière.

Biedermann (2), en méthylant la fonction phénol de l'alcool paraoxybenzylique, obtint l'alcool anisique, fondant d'après cet auteur, à 45°, soit 20° plus haut que ne l'indiquent Cannizaro et Bertagnini ou Cannizaro et Körner (3).

Plus tard, Hutchinson (4) réduisit l'amide anisique en milieu acide par l'amalgame de sodium, et identifia l'alcool anisique par son point d'ébullition et sa température de fusion, sans indiquer toutefois s'il obtint 25° ou 45°.

Enfin, tout récemment, Tafel et Schleps (5) soumirent l'aldéhyde anisique à l'électrolyse et obtinrent de l'alcool anisique parmi les différents produits de la réduction.

La méthode au noir de platine permet de fixer aisément 2 atomes d'hydrogène par molécule d'aldéhyde anisique. On peut employer comme solvant l'éther, l'acétate d'éthyle, les alcools méthylique ou éthylique. La réduction, assez

(1) CANNIZARO et BERTAGNINI, *Lieb. An. d. Ch.*, t. XCVIII, 1856, p. 190.

(2) BIEDERMANN, *Ber. d. d. ch. G.*, t. XIX, 1886, p. 2376.

(3) CANNIZARO et KÖRNER, *Ibid.*, t. V, 1872, p. 436.

(4) HUTCHINSON, *Ibid.*, t. XXIV, 1891, p. 175.

(5) TAFEL et SCHLEPS, *Ibid.*, t. XLIV, p. 2148.

lente dans l'éther, est plus rapide dans les autres solvants : 50^g d'aldéhyde anisique dans 200^g d'alcool éthylique ont fixé 9^l d'hydrogène en 2 heures, la quantité de platine employée étant de 8^g.

Cette réduction me donna au début des résultats assez capricieux : tantôt, en effet, j'obtenais l'alcool anisique avec un rendement quantitatif, tantôt un produit de condensation $C^{16}H^{18}O^3$ sans trace d'alcool, et le plus souvent un mélange de ces deux corps. D'ailleurs, dans tous les cas, le volume d'hydrogène absorbé était toujours de 22^l par molécule d'aldéhyde. L'activité du platine, la pureté de l'aldéhyde, la nature du solvant, la concentration sont autant de facteurs dont dépend le résultat de l'opération. On peut cependant effectuer l'expérience de façon à obtenir uniquement l'alcool anisique : il suffit d'employer comme solvant l'alcool aqueux à 70 pour 100 environ.

Le produit de condensation $C^{16}H^{18}O^3$ se forme surtout quand on emploie l'alcool à 96 pour 100 et qu'on opère en solution concentrée. Ce dernier corps est obtenu selon l'équation



C'est un solide qui fond à 37° et bout à 230° sous 15^{mm}. Le poids moléculaire en a été déterminé par cryoscopie dans l'acide acétique.

1^g,453 de substance dissous dans 39^g d'acide acétique ont donné un abaissement du point de congélation de 0°,57; d'où :

$$\text{Poids moléculaire.} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé.....} & 255 \\ \text{Calculé pour } C^{16}H^{18}O^3... & 258 \end{array} \right.$$

Analyse. — 0^g,2873 de substance ont donné 0^g,1868 d'eau et 0^g,7763 de gaz carbonique; d'où, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{16}H^{18}O^3$.
H.....	7,27	6,97
C.....	73,70	74,41

Ce produit de condensation ne semble pas posséder [de fonction alcool, car, longuement chauffé avec de l'anhydride acétique à la température d'ébullition du mélange, il est resté tout à fait inaltéré. D'ailleurs, le dianisyl-oxyéthane



qui correspond à la formule brute $\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{O}^3$, fond à 170° et non à 38° (1).

ALCOOL ANISIQUE.

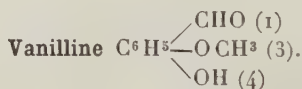
Dans la préparation de l'alcool anisique, il est bon, lorsque la réduction est terminée et qu'on filtre le liquide, de maintenir une atmosphère de gaz carbonique au-dessus du filtre, car, en présence du noir de platine très actif qui reste en suspension dans le liquide, l'alcool anisique s'oxyde rapidement.

L'alcool ainsi préparé bout à 134° - 135° sous 12mm et fond à 24° - 25° , température indiquée par Cannizaro.

L'acétate d'anisyle bout à 135° - 136° sous 12mm , soit 5° plus haut que son isomère, l'acétate de méthylsaligénine.

$$n_D^{15} = 1,515; \quad d_4^{15} = 1,115.$$

Le benzoate d'anisyle distille à 207° - 208° sous 12mm . Par refroidissement il se prend en masse et cristallisé dans un mélange d'éther ordinaire et d'éther de pétrole, il se présente en longues aiguilles fondant à 35° - 36° .



La potasse alcoolique est sans action sur la vanilline : l'alcool vanillique fut préparé pour la première fois par

(1) WIECHEL, *Lieb. An. d. Ch.*, t. CCLXXIX, p. 340.

Tiemann ⁽¹⁾, qui fit réagir l'amalgame de sodium sur une solution de vanilline dans l'alcool aqueux. Il se forme ainsi surtout un produit de doublement de la molécule, l'hydrovanilloïne, et aussi un peu d'alcool vanillique; pour augmenter quelque peu la proportion de ce dernier corps, il est nécessaire de laisser la réaction se prolonger très longtemps, un mois environ. Ce procédé est donc peu pratique : il est long et donne un faible rendement en alcool vanillique, difficile à purifier, puisque Tiemann le considéra d'abord comme une huile, puis lui assigna 103°-105° comme point de fusion et enfin l'obtint fondant à 115° par dédoublement de l'alcool glucovanillique à l'aide de l'émulsine ⁽²⁾.

Plus tard, Manasse ⁽³⁾ prépara cet alcool par l'action de l'aldéhyde formique sur le gayacol.

L'hydrogénation de la vanilline, en présence de platine, se fait aisément dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique ou l'acétate d'éthyle. Elle est moins rapide dans l'éther. 100^g de vanilline dissous dans 150^g d'alcool éthylique, en présence de 15^g de platine, ont été complètement hydrogénés en 3 heures. Le volume d'hydrogène absorbé est théorique.

Il suffit de chasser le solvant pour obtenir avec un rendement quantitatif, l'alcool vanillique à l'état de pureté. Sa solution dans l'alcool ordinaire laisse déposer par évaporation de beaux cristaux monocliniques fondant à 115°.

L'emploi du noir de platine constitue donc un procédé rapide et commode pour obtenir l'alcool vanillique, aussi ai-je pu préparer et étudier quelques-uns de ses dérivés, ce qui n'avait été fait jusqu'alors, faute de matière première.

⁽¹⁾ TIEMANN, *Ber. d. d. ch. G.*, t. VIII, 1875, p. 1126, et t. IX, 1876, p. 415.

⁽²⁾ TIEMANN, *Ber. d. d. ch. G.*, t. XVIII, 1885, p. 1599.

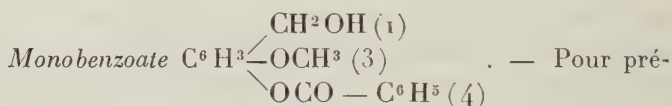
⁽³⁾ MANASSE, *Ber. d. d. ch. G.*, t. XXVII, 1894, p. 2411.

Diacétate d'alcool vanillique. — L'alcool vanillique, chauffé avec un excès d'anhydride acétique, s'éthérifie à la fois par sa fonction alcool et sa fonction phénol, en donnant un diacétate, liquide épais, qui distille à 185° sous 12^{mm}.

Au bout d'un temps assez long, parfois plusieurs jours, ce liquide, abandonné à lui-même, finit par se prendre en masse.

Très soluble dans l'éther ordinaire, l'acétate d'éthyle, l'alcool, la benzine, ce corps l'est très peu dans le pétrole. Cristallisé dans un mélange de benzine et de pétrole, il se présente sous forme de cristaux monocliniques très aplatis, fondant à 48°.

Benzoates de l'alcool vanillique. — L'action du chlorure de benzoyle sur l'alcool vanillique donne, suivant les conditions, soit un monobenzoate, soit le dibenzoate.



parer le monobenzoate, éthérifié sur la fonction phénol, on dissout une molécule d'alcool vanillique dans une molécule de soude en solution aqueuse étendue. On ajoute ensuite la quantité théorique de chlorure de benzoyle, soit une molécule. On agite et bientôt apparaît le monobenzoate solide. Il est nécessaire d'agiter d'une façon continue, pour assurer le contact constant du chlorure de benzoyle et de la vanilline sodée, sans quoi les premiers cristaux de monobenzoate formés restent entourés de chlorure de benzoyle qui, réagissant peu à peu, les transforme en dibenzoate.

Le solide ainsi obtenu est dissous dans l'acétate d'éthyle et agité avec une solution alcaline, ce qui élimine les traces d'alcool vanillique et du monobenzoate dont l'éthérification aurait porté sur la fonction alcool.

En évaporant le solvant, on a un solide très soluble dans l'acétate d'éthyle, moins soluble dans l'éther et l'alcool.

Cristallisé par évaporation dans un mélange d'éther acétique et d'alcool, il se dépose sous forme de cristaux monocliniques, fondant à 90° quand on les chauffe rapidement, et commençant à suinter à 90° pour ne fondre qu'à 99° quand on les chauffe avec précaution.

D'un autre côté, j'avais préparé ce même corps par réduction du benzoate de vanilline et obtenu des cristaux tricliniques fondant à 99° .

M. A. Duffour ⁽¹⁾, qui étudia ce corps au point de vue cristallographique, montra qu'il existait sous deux formes différentes, l'une monoclinique, l'autre triclinique, susceptibles de coexister pendant très longtemps à la température ordinaire, sans transformation mesurable. Les cristaux monocliniques, qui fondent à 90° , représentent la forme instable et, à cette température, après un commencement de fusion, ils se transforment rapidement en cristaux tricliniques fondant à 99° ; ceci explique pourquoi l'on obtient deux points de fusion différents suivant que la température s'élève vite ou lentement.

Dibenzoate de l'alcool vanillique. — Ce corps se prépare comme le monobenzoate, par la réaction de Baumann, mais il faut employer ici un notable excès de chlorure de benzoyle et de soude par rapport aux quantités théoriques.

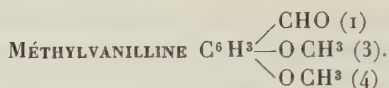
Le dibenzoate est un solide soluble dans l'acétate moins soluble dans l'éther, l'alcool, la benzine.

Il fond à 121° .

⁽¹⁾ *Bulletin de la Société française de Minéralogie*, t. XXXVI, p. 25.

RÉDUCTION DES ALDÉHYDES DÉRIVANT DE LA VANILLINE

Si, dans la vanilline, on bloque la fonction phénol par des radicaux alcooliques ou acides, l'hydrogénation se fait encore facilement mais elle est un peu plus lente que pour la vanilline, ainsi que l'ont montré les expériences portant sur la méthyl-, l'éthyl-, l'acétyl- et la benzoyl-vanilline.



Tandis que la réduction de cette aldéhyde n'a pas lieu au sein de l'éther ⁽¹⁾, elle se fait au contraire très facilement dans l'alcool méthylique ou l'alcool éthylique; c'est ainsi que 82^g de méthylvanilline, dissous dans 200^g d'alcool méthylique, en présence de 10^g de platine, ont été complètement réduits au bout de 3 heures et demie.

On obtient, avec un rendement théorique, un liquide épais qui bout à 172° sous 12^{mm} et qui est identique à l'alcool méthylvanillique que préparèrent Decker et Pschorr ⁽²⁾, par l'action de la potasse alcoolique sur la méthylvanilline :

$$n_D^{17} = 1,555; \quad d_4^{17} = 1,157.$$

L'acétate de cet alcool est un liquide visqueux bouillant à 170° sous 12^{mm} :

$$n_D^{17} = 1,5245; \quad d_4^{17} = 1,157.$$

(1) Dans une expérience où la méthylvanilline était dissoute dans l'éther ordinaire, l'absorption d'hydrogène était absolument nulle; j'ajoutai alors dans le récipient 1^{vol} d'alcool comparable à celui de l'éther; l'absorption du gaz commença aussitôt et la réduction s'effectua normalement. La nature du solvant peut donc avoir une grande importance sur la marche de l'opération.

(2) DECKER et PSCHORR, *Ber. d. d. ch. G.*, t. XXXVII, 1904, p. 3403.

Le *benzoate* est un liquide épais bouillant à 232°-234° sous 12^{mm} :

$$n_D^{13} = 1,575; \quad d_4^{13} = 1,193.$$



L'éthylvanilline en solution dans l'alcool ou l'acétate d'éthyle est réduite par l'hydrogène, en présence de noir de platine, et donne l'alcool correspondant.

73^g d'éthylvanilline, dissous dans 250^g d'acétate d'éthyle, ont été complètement hydrogénés au bout de 5 heures, le poids de noir de platine employé étant de 12^g.

Par évaporation du solvant, on obtient l'alcool éthylvanillique, solide soluble dans l'éther, l'acétate d'éthyle, l'alcool, la benzine. Par cristallisation dans l'alcool, on a de fines et longues aiguilles fondant à 56°-57°.

Analyse. — 0^g,1965 de substance ont donné 0^g,1414 d'eau et 0^g,4724 de gaz carbonique, d'où, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁴ O ³ .
H	7,99	7,69
C	65,66	65,93



Pour obtenir l'acétylvanilline, il est commode d'employer la méthode indiquée par Pschorr et Sumuléanu (1); on dissout la vanilline dans la quantité théorique d'une solution de soude et l'on agite avec un léger excès d'anhy-

(1) PSCHORR et SUMULÉANU, *Ber. d. d. ch. G.*, t. XXXII, 1899, p. 3407.

dride acétique dissous dans l'éther. L'acétate ne tarde pas à se déposer; la réaction terminée, on ajoute une nouvelle quantité d'éther afin d'extraire l'acétate. On évapore le solvant et l'on obtient l'acétylvanilline fondant à 78°.

Cette aldéhyde se réduit facilement en présence de noir de platine et donne, avec un rendement quantitatif, l'alcool acétylvanillique.

Comme solvant, on peut employer l'éther, l'alcool, l'acétate d'éthyle; 30^g d'acétylvanilline, dissous dans 150^g d'éther, ont été réduits en 1 heure et demie en présence de 12^g de platine.

L'alcool acétylvanillique distille à 194°-196° sous 13^{mm}. Ce liquide, abandonné à lui-même, finit par se solidifier. Sa solution dans l'éther abandonne, par évaporation, des cristaux fondant à 51°.

Analyse. — 0^g,2023 de substance ont donné 0^g,1156 d'eau et 0^g,4546 d'acide carbonique, d'où, en centièmes:

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹² O ⁴ .
H	6,35	6,12
C	61,28	61,22



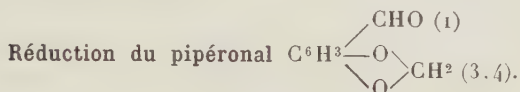
Pour préparer le benzoate de vanilline, il suffit, comme l'a indiqué Wörner ⁽¹⁾, de dissoudre la vanilline dans une solution étendue de soude et l'agiter avec du chlorure de benzoyle. Il se forme ainsi de la benzoylvanilline fondant à 77°.

Cette aldéhyde, soumise à l'hydrogénation en présence

(1) WÖRNER, *Ber. d. d. ch. G.*, t. VII, 1874, p. 620.

de noir de platine, se transforme intégralement en alcool benzoylvanillique. La réduction peut se faire dans l'éther ou l'alcool, mais elle est plus rapide dans ce dernier solvant : 30^g de benzoylvanilline, dissous dans 150^g d'éther, ont exigé 4 heures pour être complètement hydrogénés, tandis que 42^g dissous dans 200^g d'alcool n'ont demandé qu'une heure et demie, la quantité de platine employée dans chaque cas étant de 12^g.

L'alcool ainsi obtenu est identique au monobenzoate de l'alcool vanillique décrit à la page 160.



L'alcool pipéronylique a été obtenu pour la première fois par Fittig et Remsen ⁽¹⁾ par l'action de l'amalgame de sodium sur une solution de pipéronal dans l'alcool aqueux. Il se forme des produits de doublement de la molécule (hydropipéroïne, isohydropipéroïne) et un peu d'alcool pipéronylique. Les auteurs n'ont pas étudié les éthers de cet alcool faute de matière.

D'après Decker et Koch ⁽²⁾; la réaction de Cannizaro donne de meilleurs résultats que le procédé précédent.

Enfin, l'alcool pipéronylique a été obtenu par M. A. Haller ⁽³⁾ comme produit secondaire dans l'action du pipéronal sur le camphre.

Le pipéronal, en solution dans l'alcool éthylique ou méthylique, l'acétate d'éthyle ou l'éther, s'hydrogène en présence de noir de platine et donne, avec un rendement théorique, l'alcool pipéronylique. La réaction, assez lente dans l'éther, est beaucoup plus rapide dans les autres

(1) FITTIG et REMSEN, *Lieb. An. d. Ch.*, t. CLIX, 1871, p. 138.

(2) DECKER et KOCH, *Ber. d. d. ch. G.*, t. XXXVIII, 1905, p. 1739.

(3) HALLER, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXXVIII, 1899, p. 1293.

solvants : 100^g de pipéronal, dissous dans 150^g d'alcool éthylique, ont absorbé 15^l d'hydrogène en 2 heures, le poids de noir de platine employé étant de 12^g.

L'alcool ainsi préparé est très pur de premier jet et, si on le fait cristalliser dans un mélange de benzine et de pétrole, on a de fines aiguilles soyeuses fondant à 53°-54°.

L'*acétate de pipéronyle* est un liquide visqueux qui distille à 153°-154° sous 14^{mm} :

$$n_D^{18} = 1,528; \quad d_4^{18} = 1,240.$$

Le *benzoate de pipéronyle* est un solide qui, cristallisé dans l'alcool, se présente sous forme de longues aiguilles fondant à 66°.

Réduction de l'aldéhyde cinnamique $C^6H^5 - CH = CH - CHO$.

L'aldéhyde cinnamique possédant un chaînon éthylénique, il était à prévoir que la réduction porterait non seulement sur la fonction aldéhyde mais aussi sur la double liaison. L'hydrogénation de cette aldéhyde conduit, en effet, à l'alcool phénylpropylique



On pouvait penser que l'hydrogénation se ferait peut-être en deux phases, en donnant d'abord soit l'aldéhyde phénylpropylique, soit l'alcool cinnamique et ensuite l'alcool phénylpropylique ⁽¹⁾.

Si l'on fixe seulement 2 atomes d'hydrogène sur la molécule d'aldéhyde cinnamique, on n'obtient pas un corps unique, mais un mélange d'alcools et d'aldéhydes. En agitant ce mélange avec du bisulfite de soude, on enlève

(1) On verra en effet plus loin que, pour certaines cétones éthyléniques (benzylidène-acétone, carvone, etc.), la réduction se fait en plusieurs phases distinctes, ce qui permet d'obtenir les produits intermédiaires si l'on arrête l'hydrogénation en temps opportun.

les aldéhydes: on extrait le résidu à l'éther, on chasse le solvant au bain-marie et, en pesant le liquide qui reste, on a la quantité d'alcools formés.

On trouve ainsi que le mélange contient $\frac{2}{3}$ d'alcools et $\frac{1}{3}$ d'aldéhydes.

Cette méthode, quoique peu précise, est suffisante pour montrer que l'hydrogénation ne se fait pas en deux phases successives: la double liaison et la fonction aldéhyde s'hydrogènent simultanément dans le mélange, la réduction de celle-ci étant un peu plus rapide que celle de la double liaison.

Si on laisse la réduction s'effectuer complètement, il se fixe 4 atomes d'hydrogène et l'on obtient l'alcool phénylpropylique avec un rendement d'environ 85 pour 100.

L'absorption du gaz est ici beaucoup plus lente que pour les aldéhydes, dont la fonction est directement liée au noyau benzénique: 50^g d'aldéhyde cinnamique, dissous dans 150^g d'acétate d'éthyle, ont exigé 12 heures pour être complètement hydrogénés, la quantité de platine employé étant de 10^g. L'alcool ainsi obtenu bout à 120°-121° sous 13^{mm}:

$$n_D^{17} = 1,528; \quad d_4^{17} = 1,007.$$

Ce sont là les constantes physiques de l'alcool phénylpropylique.

En résumé, d'après les multiples exemples qui précèdent, on voit que *la méthode au noir de platine est d'un emploi commode et rapide et qu'elle permet de transformer avec d'excellents rendements les aldéhydes aromatiques en alcools correspondants.*

CHAPITRE III.

Réduction des aldéhydes grasses.

La transformation des aldéhydes en alcools ne présente pas le même intérêt en série grasse qu'en série aromatique.

C'est le problème inverse qui se pose ici, les aldéhydes n'étant guère préparées que par déshydrogénation des alcools.

La méthode de MM. Sabatier et Senderens constitue d'ailleurs une excellente solution de ces deux problèmes inverses, l'emploi du nickel ou du cuivre permettant le plus souvent d'atteindre le but désiré. J'ai cependant cherché à réduire par le noir de platine quelques aldéhydes grasses afin de bien établir la généralité de cette méthode.

Les essais ont porté sur les aldéhydes acétique, isovalérique, œnanthylique et sur le citral.

ALDÉHYDE ORDINAIRE $\text{CH}^3 - \text{CHO}$.

Tandis que la solution aqueuse de formol ne donne lieu à aucune absorption d'hydrogène en présence de platine, l'aldéhyde ordinaire étendue d'eau s'hydrogène régulièrement et se transforme en alcool éthylique.

La réduction est assez lente : 40^g d'aldéhyde, étendus de 100^g d'eau, ont absorbé 20^l d'hydrogène en 24 heures, la quantité de platine employée étant de 15^g. La réduction est complète; la solution ne rougit plus la fuschsine décolorée et ne réduit plus l'azotate d'argent ammoniacal. Le liquide, traité par le carbonate de potasse, donne deux couches dont la supérieure distille entre 78° et 84°. Elle est constituée par de l'alcool éthylique contenant un peu d'eau.

Dans cette réduction, il ne se forme donc pas trace de produits d'aldolisation, ni de condensation.



L'aldéhyde isovalérique, dans l'éther ou l'acide acétique, s'hydrogène lentement en présence de noir de platine pour donner l'alcool isoamylique.

27^g d'aldéhyde isovalérique, récemment distillée, étendus de 60^g d'éther, ont absorbé 7^l d'hydrogène en 15 heures, en présence de 8^g de platine.

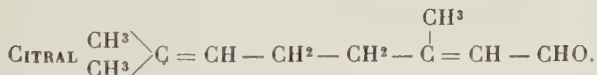
Après avoir chassé l'éther, il a passé à la distillation 20^g d'alcool isoamylique bouillant à 126°-130°.

L'hydrogénation ne s'est pas montrée plus rapide dans l'acide acétique que dans l'éther.

ALDÉHYDE ŒNANTHYLIQUE C⁷H¹⁴O.

L'œnanthol se réduit plus facilement que l'aldéhyde isovalérique. On peut l'étendre d'alcool ou mieux d'éther : 28^g d'œnanthol fraîchement distillé, dissous dans 100^g d'éther, ont fixé 51,6 d'hydrogène en 4 heures, en présence de 12^g de platine.

Le produit formé est constitué par l'alcool heptylique qui, après rectification, bout à 174°-176° sous la pression normale, et à 76° sous 12^{mm}.



La réduction du citral a été effectuée par plusieurs auteurs qui mirent en œuvre des procédés très variés. C'est d'abord Tiemann (1) qui indique que le citral est susceptible de se transformer en géraniol sous l'action du sodium et de l'alcool. Ce procédé ne donne au contraire à Verley que de médiocres résultats (2) : l'amalgame de sodium en milieu acide ou alcalin se montre tout aussi inefficace; en revanche, le zinc et l'acide acétique le conduisent au glycol non saturé C²⁰H³⁴O².

Récemment (3), Skita, par réduction catalytique du

(1) TIEMANN, *Ber. d. d. ch. G.*, t. XXVI, 1893, p. 708.

(2) VERLEY, *Bul. Soc. ch.*, t. XXI, p. 408.

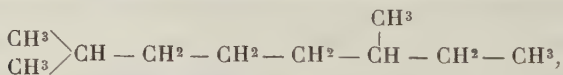
(3) SKITA, *Ber. d. d. ch. G.*, t. XLII, 1909, p. 1634.

citral en présence de palladium colloïdal, obtint du citronellal, du citronellol, et un produit de condensation $C^{20}H^{32}O$.

J'ai étudié l'hydrogénation du citral en présence de noir de platine, en employant d'abord l'éther comme solvant. L'absorption du gaz est très rapide au début et donne lieu à un dégagement de chaleur notable; mais, à la fin de l'opération, la vitesse devient très faible : c'est ainsi que dans une expérience portant sur 130^g de citral, étendus de 150^g d'éther, l'absorption d'hydrogène, en présence de 15^g de platine, fut de 52^l pendant les 6 premières heures, alors que la réduction eut une durée totale de 30 heures et que le volume de gaz absorbé fut en tout de 58^l, soit 6^l pendant les 24 dernières heures.

Si l'on soumet à la distillation le produit ainsi formé, on a trois fractions : la première, environ 25 pour 100 passe à 60°-70° sous 15^{mm}; la seconde, de beaucoup la plus importante (60 à 65 pour 100), bout vers 105°-110° dans le vide; la troisième, assez faible (8 à 10 pour 100), distille à 180°-190° sous 15^{mm}.

Première fraction. — Après rectification, elle distille à 158°-159°; elle est constituée par un liquide mobile à odeur agréable, qui n'est autre que le 2,6-diméthyl-octane



ainsi que le prouvent ses constantes physiques :

$$n_D^{15} = 1,414; \quad d_4^{15} = 0,733.$$

Ces constantes sont celles qu'Enklaar ⁽¹⁾ a données pour le diméthyl-octane, obtenu par hydrogénation, en présence de nickel, du géraniol, du linalol ou de l'ocimène.

(1) ENKLAAR, *Ber. d. d. ch. G.*, t. XLI, 1908, p. 2084.

Deuxième fraction. — Après rectification, elle bout à 107°-108° sous 12^{mm}. Elle est constituée par l'alcool saturé, le 2.6-diméthyl-octane-ol-8. Elle ne contient plus d'aldéhyde si toutefois on a pris soin, lors de la filtration du liquide en vue de le séparer du platine, d'opérer dans une atmosphère de gaz carbonique, pour éviter toute oxydation sur le filtre.

Les constantes physiques de cet alcool ne varient pas lorsqu'on essaye de la purifier par l'intermédiaire de son phtalate acide :

$$n_D^{18} = 1,438; \quad d_4^{18} = 0,830.$$

Analyse. — 0^g,2187 de substance ont donné 0^g,2775 d'eau et 0^g,6104 de gaz carbonique, d'où, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ²² O.
H.....	14,09	13,92
C.....	76,11	75,95

Cet alcool, déjà préparé par différents chimistes, a été obtenu en particulier par Willstatter ⁽¹⁾ en hydrogénant le géraniol à l'aide du noir de platine.

Troisième fraction. — Cette fraction, distillant à 180°-190° dans le vide, semble être un produit de doublement de la molécule; comme j'en avais assez peu, je n'en ai pas fait l'étude.

HYDROGÉNATION DU CITRAL DANS L'ALCOOL AQUEUX.
— Si, au lieu d'éther, on emploie comme solvant l'alcool aqueux à 75 pour 100 environ, la réduction du citral est plus rapide et la proportion de carbure formé se trouve beaucoup diminuée ainsi que celle du produit de condensation.

L'hydrogénation de 38^g de citral, dans 100^g d'alcool

⁽¹⁾ WILLSTATTER, *Ber. d. d. ch. G.*, t. XLI, 1908, p. 1475.

à 75 pour 100, a donné 2^g de carbure, 30^g d'alcool saturé et 1^g de produit de condensation.

L'emploi de l'alcool aqueux permet donc d'abaisser la proportion de carbure à environ 5 pour 100 et d'annuler presque complètement la formation de produits de condensation.

C'est là un exemple de l'influence que peut exercer le solvant non seulement sur la vitesse, mais aussi sur l'orientation de la réaction. C'est un point sur lequel j'aurai à revenir plusieurs fois au cours de ce travail.

CHAPITRE IV.

Réduction des cétones grasses.

Le procédé le plus anciennement employé pour transformer les cétones en alcools secondaires consiste à faire réagir le sodium ou son amalgame en présence d'alcool ou d'eau. Ce procédé a l'inconvénient de donner naissance à d'abondants produits de condensation, à des pinacones, et le rendement en alcool se trouve ainsi fortement diminué.

La réduction des cétones grasses par la méthode de MM. Sabatier et Senderens donne, au contraire, d'excellents rendements en alcools secondaires, sans formation de produits accessoires.

L'hydrogénation à froid, en présence de noir de platine, conduit à de semblables résultats; mais la vitesse de réaction est en général beaucoup plus faible ici que dans le cas des aldéhydes aromatiques et, de plus, le choix du solvant a souvent une grande importance sur la marche de la réaction.

J'ai fait porter les essais sur l'acétone ordinaire, la méthyléthylcétone, la propione, la butyrone et sur l'acétylacétone et l'acétylacétate d'éthyle.

ACÉTONE ORDINAIRE.

L'acétone ordinaire, agitée en présence de noir de platine dans une atmosphère d'hydrogène, donne lieu à une absorption rapide du gaz; mais bientôt la vitesse de réaction se ralentit; au bout de peu de temps, elle devient pratiquement nulle et ceci avant que la réduction ne soit achevée.

Je crus d'abord à l'existence d'une réaction limitée; mais, d'une part, la limite était variable d'une opération à l'autre, et, d'autre part, le mélange ainsi obtenu, remis en expérience avec un noir de platine neuf, absorbait à nouveau de l'hydrogène. On pouvait donc croire que la réduction était arrêtée uniquement par la fatigue du catalyseur.

Or, si au moment où l'absorption devient très faible, on renouvelle l'atmosphère gazeuse du récipient par un courant d'hydrogène, on voit l'absorption recommencer, bien qu'on n'ait introduit ni cétone, ni platine nouveau.

L'arrêt de la réaction n'est donc pas imputable à la fatigue du catalyseur, mais bien plutôt à la production d'un gaz inerte qui, se formant dans le récipient, y remplace peu à peu l'hydrogène.

Voici, à titre d'exemple, le début d'une semblable opération effectuée sur l'acétone sans solvant :

Volumes absorbés (en litres).	Temps (en minutes).	Temps (en minutes) pour absorber 1 ^l .
2.....	6	3
4.....	12	3
6.....	18	3
8.....	29	5,5
9.....	39	10
10.....	52	13
11.....	70	18
12.....	97	27
13.....	150	53

Renouvelé l'atmosphère gazeuse par un courant d'hydrogène :

Volumes absorbés (en litres).	Temps (en minutes).	Temps (en minutes) pour absorber 1 ^l .
2.....	12	6
4.....	24	6
6.....	39	7,5
7.....	50	11
8.....	70	20

Renouvelé l'atmosphère par un courant d'hydrogène :

Volumes absorbés (en litres).	Temps (en minutes).	Temps (en minutes) pour absorber 1 ^l .
2.....	14	7
4.....	29	7,5

D'après le Tableau précédent, on voit que, lorsque la vitesse d'absorption diminue, il suffit de renouveler l'atmosphère gazeuse pour que cette vitesse s'accroisse aussitôt.

Pour interpréter ces résultats, il est naturel d'admettre qu'au cours de la réaction il se forme un gaz qui remplace peu à peu l'hydrogène dans le récipient et, par suite, empêche la réaction de se poursuivre ⁽¹⁾.

(1) Afin de soumettre ce gaz à l'analyse eudiométrique, je l'ai au préalable débarrassé des traces d'acétone et du gaz carbonique qu'il contenait (l'acide carbonique avait été introduit pour chasser le gaz du récipient et le recueillir). A cet effet, je l'ai fait barboter dans de l'eau, de la ponce sulfurique et dans une solution concentrée de potasse. La combustion dans l'eudiomètre de 2^{cm³} du gaz ainsi traité a exigé 5^{cm³},6 d'oxygène et produit 3^{cm³},2 de gaz carbonique. Cette analyse, sans permettre de trouver la composition du mélange, montre qu'il est constitué, au moins partiellement, par des carbures d'hydrogène. Elle s'accorderait en particulier avec un mélange à volumes égaux de propane et d'hydrogène.

Afin d'éviter la formation de ces produits accessoires, j'ai essayé de diluer l'acétone dans différents solvants : l'éther ordinaire, l'acide acétique n'ont pas sensiblement modifié les résultats précédents : l'emploi de l'eau, au contraire, m'a permis de réduire complètement l'acétone et de la transformer en alcool isopropylique.

La réaction est alors assez lente : 60^g d'acétone dans 60^g d'eau, en présence de 15^g de platine, n'ont été réduits qu'au bout de 15 heures.

Le liquide ainsi obtenu, additionné de carbonate de potasse, se sépare en deux couches. La couche supérieure, séchée sur le carbonate de potasse, distillée sur la baryte anhydre, puis sur un peu de sodium, bout à 82°-83° :

$$n_D^{17} = 1,380; \quad d_4^{17} = 0,795.$$

Ce sont là les constantes de l'alcool isopropylique.

Dans cette préparation de l'alcool isopropylique, il ne se forme pas trace de pinacone, de sorte que le rendement en alcool est excellent; malheureusement, le catalyseur se fatigue très vite, et, de plus, au bout de cinq ou six opérations, il a perdu presque toute activité.

RÉDUCTION DE LA MÉTHYLÉTHYLÉTONE $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{C}^2\text{H}^5$.

La méthyléthylcétone, en solution dans l'eau ou l'acide acétique, est réduite par l'hydrogène en présence de noir de platine. La réaction est peu rapide : 18^g de méthyléthylcétone dans 30^g d'acide acétique ont exigé 3 heures pour absorber 51,6 d'hydrogène, le poids de platine employé étant de 10^g. Il se forme ainsi uniquement du méthyléthylcarbinol. On le sépare de l'acide acétique par addition d'eau alcaline et extraction à l'éther; on le sèche sur le carbonate de potasse, et après rectification sur de la baryte anhydre, il bout à 99°-100°.

$$n_D^{17} = 1,399; \quad d_4^{17} = 0,810.$$

Ces constantes physiques sont celles du méthyléthylcarbinol.

RÉDUCTION DE LA PROPIONE $\text{C}^2\text{H}^5 - \text{CO} - \text{C}^2\text{H}^5$.

L'hydrogénation de la propione dans l'éther, l'alcool méthylique, anhydre ou aqueux, ne m'a pas donné de bons résultats : l'absorption du gaz est très lente et s'arrête avant que la réduction ne soit achevée. Si, comme solvant, on emploie l'acide acétique, la réaction est plus rapide, et la transformation en diéthylcarbinol est complète : 20^g de propione, dissous dans 40^g d'acide acétique, en présence de 8^g de platine, ont absorbé 51,4 d'hydrogène en 1 heure.

L'alcool formé, séparé comme précédemment de l'acide acétique, séché et rectifié sur la baryte anhydre, bout à 114⁰-115⁰ :

$$n_D^{15} = 1,4126; \quad d_4^{15} = 0,822.$$

Ces constantes physiques sont celles du diéthylcarbinol.

RÉDUCTION DE LA BUTYRONE $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{C}^3\text{H}^7$.

La butyrone se comporte en tout point comme la propione : l'hydrogénation, pénible et incomplète dans l'éther, se fait aisément dans l'acide acétique.

20^g de butyrone, dans 40^g d'acide acétique, en présence de 8^g de platine, ont absorbé 41,5 d'hydrogène en 1 heure et demie.

L'alcool retiré du mélange, comme il a été dit plus haut, bout à 153⁰, point d'ébullition du dipropylcarbinol :

$$n_D^{15} = 1,4226; \quad d_4^{15} = 0,822.$$

RÉDUCTION DE L'ACÉTYLACÉTONE $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CH}^3$.

J'ai étudié la réduction catalytique de l'acétylacétone qui possède deux fonctions cétone; il est intéressant de

voir si la méthode au platine était susceptible de fixer 4 atomes d'hydrogène et de conduire ainsi au glycol.

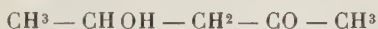
Combes ⁽¹⁾, qui le premier obtint l'acétylacétone, en étudia l'hydrogénation par les procédés alors connus : l'acide iodhydrique conduit au propane ou, par action plus ménagée, à l'iodure d'amyle secondaire



La solution aqueuse d'acétylacétone, traitée par l'amalgame de sodium, donne de l'alcool isopropylique et de la pinacone; en opérant en milieu acide, chlorhydrique ou acétique, Combes crut obtenir le glycol



qu'il indique comme bouillant à 180°. Poray et Coschitz ⁽²⁾ ont montré que ce dernier corps obtenu par Combes n'était que l'hydracétylacétone



et non le glycol qui bout à 197°. Pour obtenir celui-ci, ces savants réduisent l'hydracétylacétone par l'amalgame de sodium en présence de gaz carbonique.

Enfin, tout récemment, M. E. Bauer ⁽³⁾ obtint ce glycol avec un rendement de 72 à 75 pour 100 en hydrogénant l'acétylacétone par le sodium et l'alcool absolu.

La réduction de l'acétylacétone se fait facilement en présence de noir de platine, qu'on opère sur le corps seul ou dilué dans un solvant comme l'éther, l'alcool ou l'eau : ainsi 40^g d'acétylacétone, mélangés à 40^g d'éther, ont absorbé 20^l d'hydrogène en 5 heures, en présence de 10^g de platine. Quel que soit le solvant employé, la quan-

⁽¹⁾ COMBES, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XII, 1887, p. 229.

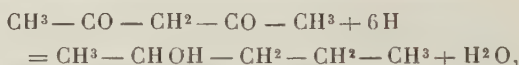
⁽²⁾ PORAY et COSCHITZ, *J. Soc. chim. rus.*, t. XXXV, p. 1112.

⁽³⁾ E. BAUER, *C. R. Acad. Sc.*, t. CLIV, 1912, p. 1092.

tité de gaz absorbé est toujours supérieure à 4 atomes d'hydrogène par molécule de cétone. On n'a donc pas transformation intégrale d'acétylacétone en glycol, mais une réduction plus avancée.

A la distillation, outre un peu d'eau, on obtient une fraction qui passe entre 100° et 130°, et une partie beaucoup plus importante qui bout vers 100° dans le vide.

Première fraction. — La fraction 100°-130°, agitée avec du bisulfite pour enlever les traces d'acétylacétone qui peuvent subsister, lavée à l'eau, séchée sur le chlorure de calcium et rectifiée, bout à 119°-121°. C'est de l'alcool amylique secondaire formé d'après la réaction



ce qui explique et la production et l'excès d'hydrogène absorbé.

Le liquide ainsi obtenu est bien de l'alcool amylique secondaire; il en a les constantes physiques (éb. 119°-121°):

$$n_D^{19} = 1,407; \quad d_4^{19} = 0,811.$$

Le rendement en alcool amylique est d'environ 20 pour 100 quand on emploie l'éther comme solvant. Si l'on fait la réduction au sein de l'eau, la formation d'alcool amylique est diminuée, mais non complètement supprimée.

Deuxième fraction. — La fraction qui bout vers 100° dans le vide est constituée par le glycol



on le purifie aisément par distillation, les produits qui l'accompagnent, alcool amylique et traces d'acétylacétone, ayant un point d'ébullition situé beaucoup plus

bas que celui du glycol. Celui-ci bout, en effet, à 98° sous 12^{mm} (102°-103° sous 15^{mm}, Bauer) :

$$n_D^{20} = 1,437; \quad d_4^{20} = 0,966.$$

Ce glycol est obtenu avec un rendement d'environ 50 pour 100.

RÉDUCTION DE L'ACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE $\text{CH}^3\text{COCH}^2\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$.

La réduction de l'acétylacétate d'éthyle n'a été réalisée par aucune des méthodes habituelles; c'est à l'aide de procédés détournés qu'on a préparé l'alcool correspondant à cette cétone.

Curtius et Müller (1), par l'action de l'acide nitreux sur l'éther β -aminobutyrique, ont obtenu le β -oxybutyrate d'éthyle bouillant à 170°.

Tischtsenko (2) a préparé ce même alcool en faisant réagir l'alcoolate d'aluminium sur l'aldéhyde ordinaire; le produit ainsi formé bout à 72°-74° sous 8^{mm}.

On peut aisément arriver à cet alcool par l'emploi de la méthode au noir de platine. Pour effectuer la réduction, il convient d'ajouter à l'acétylacétate d'éthyle fraîchement distillé un peu d'éther ordinaire; on augmente ainsi la vitesse de la réaction.

Dans toutes les opérations, j'ai toujours eu un léger excès d'hydrogène absorbé : ainsi 65^g d'acétylacétate d'éthyle, mélangés à 65^g d'éther, ont été réduits au bout de 7 heures, en présence de 7^g de platine. Le volume de gaz absorbé fut de 13^l au lieu de 11^l,2.

D'autre part, quand on distille le produit formé, on trouve d'abord un peu d'eau, puis un liquide passant entre

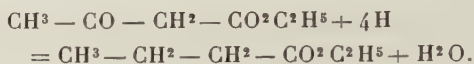
(1) CURTIUS et MÜLLER, *Ber. d. d. ch. G.*, t. XXXVII, 1904, p. 1277.

(2) TISCHTSENKO, *Central Blatt*, t. II, 1906, p. 1311.

110° et 125° sous la pression normale et, enfin, la partie de beaucoup la plus importante, qui bout à 76°-77° sous 15^{mm}.

Première fraction. — La fraction 110°-125° (environ 15 pour 100), séchée sur le chlorure de calcium et rectifiée, distille à 120°-122°.

Elle est constituée par du butyrate d'éthyle, obtenu suivant l'équation



La détermination du poids moléculaire de ce corps par saponification a en effet donné :

Substance = 1^g,713; volume de potasse normale = 14^{cm}³,9.

Ici, comme pour l'acétylacétone, une partie de la cétone mise en œuvre se trouve donc réduite jusqu'au carbure saturé. Ceci explique à la fois l'excès de volume de gaz et la formation d'eau.

β -OXYBUTYRATE D'ÉTHYLE $\text{CH}^3 - \text{CH} \text{OH} - \text{CH}^2 - \text{CO}^2 - \text{C}^2 \text{H}^5$.

Le produit principal de la réduction est l'alcool



C'est un liquide d'une mobilité analogue à celle de l'éther acétylacétique ⁽¹⁾; il bout à 76°-77° sous 15^{mm} et vers 180°-185° sous la pression normale, en s'altérant partiellement, pour donner des produits de condensation qui restent dans le ballon

$$n_D^{17} = 1,422; \quad d_4^{17} = 1,012.$$

⁽¹⁾ Curtius et Müller ont obtenu cet alcool sous forme d'un liquide épais bouillant à 170°.

Analyse. — 0^g,2282 de substance ont donné 0^g,186 d'eau et 0^g,4539 de gaz carbonique, d'où, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹² O ³ .
H.....	9,06	9,09
C.....	54,24	54,54

En résumé, on voit que la méthode au noir de platine, appliquée en série grasse, permet d'obtenir avec de bons rendements les alcools secondaires et les glycols à partir des cétones et des dicétones. Mais l'hydrogénation est en général bien moins rapide que dans le cas des aldéhydes aromatiques; de plus, le choix du solvant a souvent une grande importance sur la vitesse de réaction et parfois même sur les résultats finaux; l'acide acétique est un des solvants qui conviennent le mieux.

Cette méthode pourra être utilisée avec fruit surtout dans le cas des corps qui ne sauraient, sans altération, subir la température nécessitée par l'emploi du nickel réduit.

CHAPITRE V.

Réduction des cétones aromatiques.

J'ai étudié l'hydrogénation de la benzophénone et de l'acétophénone.



La réduction de la benzophénone a été effectuée par Linneman ⁽¹⁾ qui, employant l'amalgame de sodium et l'alcool aqueux, obtint le diphenylcarbinol avec un rendement de 60 pour 100.

Plus tard, Zagoumenny ⁽²⁾, en chauffant en tube scellé

⁽¹⁾ LINNEMAN, *Lieb. An. d. Ch.*, t. CXXXIII, 1865, p. 6.

⁽²⁾ ZAGOUMENNY, *Ibid.*, t. CLXXXIV, 1876, p. 174.

la benzophéone avec une solution alcoolique de potasse, prépara le diphénylcarbinol avec un rendement de 75 pour 100.

La réduction catalytique de la benzophénone nécessite l'emploi d'un noir de platine très actif : un échantillon de platine, ayant servi dans plusieurs expériences, ne donna lieu à aucune absorption d'hydrogène avec la benzophénone, alors qu'il provoquait aisément la réduction de la vanilline, de la benzyldène-acétone et même de l'acétophénone.

Même avec un catalyseur très actif, l'hydrogénation de la benzophénone est toujours lente : 18^g de cette cétone, dissous dans 40^g d'éther, ont absorbé 21,5 d'hydrogène en 3 heures, la quantité de platine employée étant de 8^g.

Par évaporation du solvant, on a le diphénylcarbinol, fondant à 67°-68°.

L'emploi de l'acide acétique comme solvant ne semble pas faciliter la réduction de la benzophénone.

ACÉTOPHÉNONE $C^6H^5 - CO - CH^3$.

La réduction de l'acétophénone a été effectuée par différents auteurs qui mirent en œuvre des procédés variés : Emmerling et Engler ⁽¹⁾, avec l'amalgame de sodium et l'alcool aqueux, obtiennent, à côté de la pinacone $C^{16}H^{18}O^2$, le méthylphénylcarbinol. Klages et Allendorf ⁽²⁾ préparent ce même carbinol par le sodium et l'alcool; le rendement est d'environ 40 pour 100. Darzens ⁽³⁾, par l'emploi du nickel réduit, arrive, suivant l'activité du catalyseur, soit à l'éthylbenzène, soit à l'éthylcyclohexane, mais, dans aucun cas, il ne se forme de méthylphénylcarbinol.

⁽¹⁾ EMMERLING et ENGLER, *Ber. d. d. ch. G.*, t. VI, 1873, p. 1006.

⁽²⁾ KLAGES et ALLENDORF, *Ibid.*, t. XXXI, 1898, p. 1003.

⁽³⁾ DARZENS, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXXXIX, 1904, p. 868.

La réduction de l'acétophénone peut être effectuée par l'hydrogène en présence de noir de platine; il se fixe ainsi non 2, mais 10 atomes d'hydrogène [par molécule de cétone, laquelle est intégralement transformée en éthylcyclohexane, et ceci quel que soit le solvant employé : éther, alcool, acide acétique, anhydride acétique, etc.

La réduction est un peu plus rapide dans l'acide acétique que dans l'éther; la vitesse, grande au début, commence à décroître lorsqu'il y a environ 30^l d'hydrogène de fixés par molécule de cétone; ce ralentissement dans la vitesse ne se produit donc pas, comme on aurait pu le penser, au moment où se trouve absorbée une molécule d'hydrogène par molécule de cétone.

Voici, à titre d'exemple, la marche d'une semblable opération (acétophénone, 24^g; acide acétique, 80^g; platine, 12^g) :

Volumes absorbés (en litres).	Temps (en minutes)	Temps (en minutes) pour absorber 1 ^l .
2.....	8	4
4.....	16	4
6.....	24	4
8.....	35	5,5
10.....	48	7
12.....	67	9
14.....	90	11,5
16.....	118	14
18.....	152	17
20.....	190	19
21.....	220	30
21,6.....	270	83

Le produit obtenu dans cette réduction est l'éthylcyclohexane, ce qui explique l'absorption de 5 molécules d'hydrogène.



Si l'on opère en présence d'acide acétique, comme dans l'exemple précédent, le carbure forme une couche sur-nageant l'acide; on l'en sépare complètement par addition d'eau.

Le carbure, séché sur le chlorure de calcium et rectifié, bout à 132°-134° :

$$n_D^{17} = 1,436; \quad d_4^{17} = 0,793.$$

Cette hydrogénation du noyau benzénique, que nous rencontrerons encore à propos de la benzylidène-acétone, est à rapprocher des travaux de Willstätter ⁽¹⁾, qui, par ce même procédé, réduit la benzine, le toluène, le phénol, l'aniline, etc. Les résultats que j'ai obtenus avec les aldéhydes aromatiques semblent indiquer que les substitutions dans le noyau benzénique le rendent plus stable vis-à-vis de cette méthode d'hydrogénation. En effet, des corps comme les aldéhydes anisique, salicylique, la vaniline, le pipéronal, n'ont pas donné trace de réduction dans le noyau, alors que le platine employé était susceptible de provoquer l'hydrogénation de la benzine, du toluène, de l'acétophénone, de la benzylidène-acétone.

PRÉPARATION DU MÉTHYLPHÉNYLCARBINOL. — Si l'on arrête l'hydrogénation de l'acétophénone au moment précis où se trouve absorbée une molécule d'hydrogène par molécule de cétone, on n'a pas un corps unique, mais un mélange de cétones et d'alcools qui distille entre 87° et 90° sous 15^{mm}.

J'ai cherché si, au lieu d'éther ou d'acide acétique, on ne pourrait employer un solvant convenable, permettant d'obtenir le méthylphénylcarbinol. L'alcool aqueux m'a donné des résultats satisfaisants; au sein de l'alcool

(1) WILLSTÄTTER. *Ber. d. d. ch. G.*, t. XLV, 1912, p. 1471.

à 60 pour 100, la réduction est plus lente que dans l'éther, surtout vers la fin de l'opération; en revanche, en arrêtant l'expérience quand se trouve absorbée une molécule d'hydrogène par molécule de cétone, on a un liquide qui distille à point fixe (90° sous 15^{mm}) et qui possède les constantes physiques du méthylphénylcarbinol :

$$n_D^{45} = 1,526; \quad d_4^{15} = 1,008.$$

Malheureusement, cette réduction de l'acétophénone dans l'alcool aqueux nécessite l'emploi d'un catalyseur très actif; de plus, ici comme dans le cas de l'acétone ordinaire, le noir de platine perd rapidement ses propriétés et ne peut servir qu'à un petit nombre d'opérations successives.

J'ai essayé de préparer le cyclohexylphénylcarbinol; afin de protéger la fonction alcool du méthylphénylcarbinol contre la déshydratation, je l'ai éthérifiée par l'acide acétique; or, cet acétate, soumis à l'action de l'hydrogène en présence de noir de platine, donne de l'éthylcyclohexane et de l'acide acétique, qu'on emploie comme solvant l'éther ou l'acide acétique.

L'éthérification ne protège donc pas ici la fonction alcool contre la transformation en carbure.

Ce fait est à rapprocher de la réduction de la fonction éther-oxyde que M. Lespieau a observée dans l'hydrogénation catalytique, à l'aide de noir de platine, des éthers-oxydes de différents glycols acétyléniques et en particulier des éthers diméthyliques de l'octadiène-diol ⁽¹⁾ et du butène-diol ⁽²⁾. A côté des diéthers des glycols saturés, M. Lespieau a, en effet, obtenu les monoéthers des alcools correspondants.

⁽¹⁾ LESPIEAU, *C. R. Acad. Sc.*, t. CL, 1910, p. 1761.

⁽²⁾ LESPIEAU, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. XXVII, 1912, p. 174.

CHAPITRE VI.

Réduction des cétones cycliques.

Comme cétones cycliques, j'ai étudié, au point de vue de leur transformation en alcools, la cyclopentanone, la cyclohexanone et la méthylcyclohexanone.

CYCLOPENTANONE C^5H^8O .

La réduction de la cyclopentanone a été effectuée tout récemment par MM. Godchot et Taboury ⁽¹⁾ à l'aide du nickel. Ces savants ont ainsi obtenu un produit qui, par distillation, a donné d'abord un peu de cyclopentane et d'eau, puis une fraction importante (50 pour 100) de cyclopentanol et enfin 40 pour 100 d' α -cyclopentylpentanone $C^5H^9-C^5H^7O$.

L'hydrogène, en présence de nickel, donne donc, outre l'alcool correspondant à l'acétone mise en œuvre, un produit de doublement de la molécule.

L'emploi de la méthode au noir de platine conduit à des résultats différents.

Si l'on a soin de diluer le cyclopentanone dans une quantité suffisante d'éther (4 ou 5 fois son poids), il se fixe une molécule d'hydrogène par molécule de cétone; cette dernière se transforme intégralement en cyclopentanol. Si l'on emploie la cyclopentanone seule, sans solvant, il y a un léger excès d'hydrogène absorbé, et à côté de l'alcool, on obtient un peu de cyclopentane et d'eau; mais dans aucun cas, je n'ai observé la formation de cyclopentylpentanone.

La réduction de la cyclopentanone est assez rapide :

(1) GODCHOT et TABOURY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. XXV, 1911, p. 41.

30^g de cyclopentanone, dans 100^g d'éther, ont été hydrogénés en 4 heures en présence de 8^g de platine.

L'alcool ainsi obtenu bout à 140°-141° :

$$n_D^{18} = 1,453; \quad d_4^{18} = 0,946.$$

Ce sont les constantes du cyclopentanol.

CYCLOHEXANONE C⁶H¹⁰O.

L'hydrogénation de la cyclohexanone a été effectuée par Zelinsky (1), qui fit agir le sodium sur cette cétone diluée dans l'éther aqueux; il obtint ainsi le cyclohexanol.

MM. Sabatier et Senderens (2) arrivèrent au même résultat par l'emploi du nickel réduit.

La méthode au noir de platine permet d'hydrogéner très aisément la cyclohexanone. Il convient d'étendre cette cétone de son poids environ d'éther ou d'acétate d'éthyle.

Dans ces conditions, la réduction est rapide; il se fixe 1 molécule d'hydrogène par molécule de cétone, laquelle se transforme intégralement en alcool : 27^g de cyclohexanone, dans 27^g d'éther, ont absorbé 51,5 d'hydrogène en 75 minutes, la quantité de platine employée étant de 8^g.

Le liquide ainsi obtenu, filtré et débarrassé de l'éther, bout à 159°-160° sous la pression normale. Par refroidissement, il se prend en masse; il fond vers 20°.

Ce sont là les constantes du cyclohexanol.

Ayant eu à ma disposition un peu de *métaméthylcyclohexanone*, j'ai constaté que la réduction se faisait aussi facilement que dans le cas de la cyclohexanone; il est vraisemblable que les dérivés méthylés en ortho et para se comportent de même.

(1) ZELINSKY, *Ber. d. d. ch. G.*, t. XXXIV, 1901, p. 2800.

(2) SABATIER et SENDERENS, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXXXVII, 1903, p. 1026.

En résumé, les expériences portant sur la cyclopentanone, la cyclohexanone et la méthylcyclohexanone montrent que ces cétones cycliques se réduisent facilement par l'hydrogène en présence de platine, plus facilement que ne le font les cétones aromatiques; le rendement en alcool étant théorique, on a ainsi un excellent procédé de préparation des alcools cycliques à partir des cétones correspondantes.

CHAPITRE VII.

Hydrogénation des cétones éthyléniques.

Les cétones non saturées peuvent, en présence de noir de platine, fixer de l'hydrogène sur leurs doubles liaisons ainsi que sur la fonction cétone. Or, dans bon nombre de cas, *l'hydrogénation se fait en plusieurs temps, les cétones éthyléniques se transformant d'abord en 'cétones saturées, puis celles-ci en alcools.*

Je crois avoir été le premier à signaler ces hydrogénations qui se font en plusieurs phases et au cours desquelles on peut, *sans modifier les conditions d'expérience*, obtenir à volonté les corps intermédiaires entre le produit initial et le produit final; il suffit d'arrêter l'opération au moment où se trouve absorbé le volume d'hydrogène [correspondant à la formation du corps [qu'on veut préparer ⁽¹⁾.

Je développerai ce point au cours de ce Chapitre qui comporte l'étude de la benzylidène-acétone, de l'oxyde de mésityle, de la phorone.

(¹) VAVON, *C. R. Acad. Sc.*, t. CLII, p. 1675; t. CLIII, p. 68; t. CLIV, p. 1705.

BENZYLIDÈNE ACÉTONE $C^6H^5 - CH = CH - CO - CH^3$.

La réduction de la benzylidène acétone a été tentée par Engler et Leist ⁽¹⁾, qui, à cet effet, ont fait agir l'amalgame de sodium sur une solution alcoolique de cette cétone. Ils ont ainsi obtenu un corps solide fondant vers 68° qu'ils considèrent comme étant l'alcool



Ils n'ont eu de ce corps que des quantités très faibles, trop faibles pour leur permettre de le purifier complètement. Cette expérience, reprise par Harries et Eschenbach ⁽²⁾, ne leur donna que des produits résineux, d'où ils ne purent retirer l'alcool annoncé par Engler et Leist. En revanche, par l'emploi de l'amalgame de sodium en milieu acétique, ils obtinrent, avec un rendement de 30 pour 100, la cétone saturée



La méthode d'hydrogénation au noir de platine permet de réduire aisément le benzylidène-acétone et l'on peut fixer jusqu'à 10 atomes d'hydrogène par molécule, pour obtenir le cyclohexylbutanol



Il convient d'employer comme solvant soit l'éther, soit l'acétate d'éthyle.

La réduction, très rapide au début, se ralentit bientôt et ne se termine que très lentement.

Voici, à titre d'exemple, la marche d'une opération (benzylidène-acétone, 39^g; éther, 100^g; platine, 10^g) :

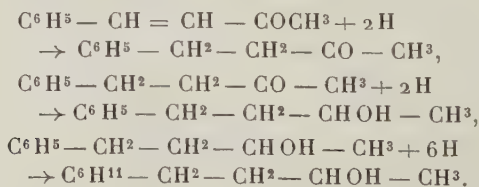
⁽¹⁾ ENGLER et LEIST, *Ber. d. d. ch. G.*, t. VI, 1873, p. 254.

⁽²⁾ HARRIES et ESCHENBACH, *Ber. d. d. ch. G.*, t. XXIX, 1896, p. 383.

Volumes absorbés (en litres)	Temps (en minutes)	Temps (en minutes) pour absorber 2 ^l .
2.....	4	4
4.....	8	4
6.....	12	4
8.....	24	12
10.....	43	19
12.....	68	25
14.....	101	33
16.....	139	38
18.....	187	48
20.....	245	58
22.....	321	76
24.....	423	102
26.....	543	120
28.....	705	162
29,5.....	900	260

On voit, par cet exemple, que la réduction est rapide au début, surtout pendant la fixation de deux premiers atomes d'hydrogène; de plus, elle est alors fortement exothermique. Au contraire, vers la fin de l'opération, la vitesse d'absorption du gaz devient très faible et la réaction s'accomplit sans dégagement appréciable de chaleur.

La réduction se fait ici en plusieurs phases, et, par ce procédé, on peut à volonté préparer la phénylbutane, le phénylbutanol ou enfin le cyclohexylbutanol :



PHÉNYLBUTANONE $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CH}^3$.

Pour préparer cette cétone, il suffit d'hydrogéner la benzylidène-acétone, en ayant soin d'arrêter l'opéra-

tion au moment où se trouvent absorbés 2 atomes d'hydrogène par molécule de cétone.

Cette réaction est, comme on l'a vu plus haut, très rapide et permet, par suite, de traiter une grande quantité de matière dans une même opération.

La réaction terminée, on filtre le liquide, on chasse le solvant et, pour éliminer les traces d'alcool formé, on passe par l'intermédiaire de la combinaison bisulfite. A cet effet, on agite le liquide avec la solution commerciale de bisulfite.

Il se forme bientôt un abondant précipité qu'on essore et lave soigneusement à l'eau, puis à l'éther. Le liquide éthéré, évaporé au bain-marie et agité à nouveau avec du bisulfite, donne encore un précipité notable qu'on traite comme le précédent. On décompose ensuite cette combinaison bisulfitique en la chauffant au bain-marie avec du carbonate de soude.

On obtient ainsi la phénylbutanone avec un rendement d'environ 85 pour 100.

C'est un liquide qui bout à 110° - 112° sous 12^{mm} et 233° - 234° à la pression ordinaire.

$$n_D^{17} = 1,514; \quad d_4^{17} = 0,992.$$

J'ai caractérisé la phénylbutanone en faisant la semicarbazone qui fond à 144° [142° , Klages ⁽¹⁾].

L'oxime fond à 87° .

PHÉNYLBUTANOL $C^6H_5-CH^2-CH^2-CHOH-CH^3$. —

Pour préparer le phénylbutanol, on arrête la réduction de la benzylidène-acétone au moment où se trouvent fixés 4 atomes d'hydrogène, ou mieux un peu avant. On élimine les traces de phénylbutanone en agitant le liquide avec du bisulfite; on peut également passer par

(1) KLAGES, *Ber. d. d. ch. G.*, t. XXXVII, 1904, p. 2313.

l'intermédiaire d'un éther-sel, comme le benzoate, qu'on saponifie après l'avoir séparé par distillation des produits cétoniques.

L'alcool ainsi purifié est obtenu avec un rendement d'environ 80 pour 100; il bout à 116°-117° sous 13^{mm}.

$$n_D^{19} = 1,513; \quad d_4^{19} = 0,976.$$

Cet alcool, refroidi par un jet de chlorure de méthyle, est resté liquide. Il semble donc différent du corps solide entrevu par Engler et Leist. C'est le phénylbutanol liquide obtenu par Klages (*loc. cit.*) dans la réduction de la phénylbutanone à l'aide du sodium et de l'alcool.

Analyse. — 0^g,228 de substance ont donné 0^g,1963 d'eau et 0^g,6638 de gaz carbonique; d'où, en centimètres :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁴ O.
H.....	9,56	9,33
C.....	79,40	80

L'acétate est un liquide à odeur agréable qui bout à 123°-124° sous 15^{mm} :

$$n_D^{16} = 1,4895; \quad d_4^{16} = 0,991.$$

Le benzoate est un liquide épais distillant à 196° sous 13^{mm} :

$$n_D^{15} = 1,545; \quad d_4^{15} = 1,058.$$

CYCLOHEXYLBUTANOL C⁶H¹¹CH²—CH²—CHOH—CH³.
— La réduction complète de la benzylidène-acétone conduit au cyclohexylbutanol.

C'est un liquide à odeur très agréable, qui bout à 112° sous 14^{mm} :

$$n_D^{17} = 1,467; \quad d_4^{17} = 0,905.$$

Analyse. — 0^g, 1966 de substance ont donné 0^g, 2275 d'eau et 0^g, 5494 de gaz carbonique, d'où, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ²⁰ O.
H.....	12,86	12,82
C.....	76,21	76,92

L'*acétate* est un liquide mobile bouillant à 116°-117° sous 13^{mm} :

$$n_D^{14} = 1,450; \quad d_4^{14} = 0,932.$$

Le *benzoate* est un liquide épais qui distille à 191° sous 13^{mm} :

$$n_D^{14} = 1,5115; \quad d_4^{14} = 1,009.$$

OXYDE DE MÉSITYLE, PHORONE.

La réduction de l'oxyde de mésityle et de la phorone a été réalisée par Skita ⁽¹⁾, soit seul, soit en collaboration avec Ritter ⁽²⁾, à l'aide du nickel, puis du palladium colloïdal. Par le palladium, ces auteurs ont pu obtenir soit les cétones saturées, soit les alcools correspondants.

La réduction de l'oxyde de mésityle, sous une pression de 1 atmosphère, les conduit à la méthylisobutylcétone; il ne se forme pas ainsi d'alcool; mais en opérant sous une pression plus élevée (5^{atm}), la fonction cétone est elle-même réduite avec production de méthylisobutylcarbinol.

La phorone, dès la pression ordinaire, est complètement hydrogénée et transformée en diisobutylcarbinol; pour obtenir la cétone saturée, il est nécessaire d'opérer sous pression réduite (0^{atm}, 5).

Ainsi, par le palladium, on peut, en faisant varier la pression, conduire à volonté la réduction et s'arrêter à la

(1) SKITA, *Ber. d. d. ch. G.*, t. XLI, 1908, p. 2938; t. XLII, 1909, p. 1627.

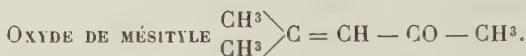
(2) SKITA et RITTER, *Ibid.*, t. XLIII, 1910, p. 3393.

cétone saturée, ou au contraire atteindre l'alcool correspondant.

La phorone apparaît comme plus facile à réduire que l'oxyde de mésityle.

L'emploi du noir de platine, comme catalyseur, m'a conduit à des résultats légèrement différents. On peut, *en opérant toujours sous la même pression*, la pression atmosphérique, réduire l'oxyde de mésityle et la phorone et obtenir les cétones ou les alcools saturés. Pour préparer les cétones, il suffit d'arrêter l'opération quand on a fixé 2 atomes d'hydrogène dans le cas de l'oxyde de mésityle, 4 atomes dans le cas de la phorone.

Je signalerai ce détail curieux : tandis qu'en présence de palladium, la phorone s'hydrogène plus facilement que l'oxyde de mésityle, avec le noir de platine c'est l'inverse qui se produit.



L'oxyde de mésityle, sans solvant, ou mieux dilué dans son poids d'éther, en présence de platine, fixe très rapidement 2 atomes d'hydrogène, puis plus lentement 2 atomes nouveaux de ce gaz.

Voici, à titre d'exemple, la marche d'une semblable opération (oxyde de mésityle, 32^g; éther, 32^g; platine, 8^g) :

Volumes absorbés (en litres).	Temps (en minutes).	Temps (en minutes) pour absorber 1 ^l .
1.....	2,5	2,5
2.....	5	2,5
3.....	7,5	2,5
4.....	10	2,5
5.....	13	3
6.....	16	3
7.....	20	4
8.....	26	6

Volumes absorbés (en litres).	Temps (en minutes).	Temps (en minutes) pour absorber 1 ^l .
9.....	44	18
10.....	64	20
11.....	85	21
12.....	114	29
13.....	155	41
14.....	210	55
14,6.....	270	100

L'examen de ce Tableau montre très nettement que la première phase de l'opération, celle pendant laquelle se sature la double liaison, est beaucoup plus rapide que la seconde qui correspond à la réduction de la fonction cétone (25 minutes au lieu de 250).



Si l'on arrête l'opération au moment où se trouvent fixés 2 atomes d'hydrogène par molécule de cétone, on a un liquide qui distille en entier de 114° à 119° sous la pression normale et qui contient surtout de la méthylisobutylcétone avec des traces d'oxyde de mésityle et de méthylisobutylcarbinol. Pour purifier la méthylisobutylcétone, on peut passer par la combinaison bisulfite (il est alors préférable de pousser la réduction plus avant et de fixer un peu plus de 2 atomes d'hydrogène, de façon à n'avoir comme impureté que du méthylisobutylcarbinol, plus facile à éliminer que l'oxyde de mésityle). On peut plus simplement agiter le liquide avec un peu d'acide sulfurique à 60 pour 100, qui dissout les alcools et détruit les cétones non saturées (1).

Le rendement en isobutylméthylcétone est d'environ 80 pour 100.

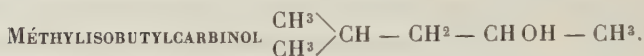
(1) DARZENS, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXL, 1905, p. 152.

La cétone, régénérée de sa combinaison bisulfite, ou purifiée par l'acide sulfurique, bout à 114°-115° :

$$n_D^{20} = 1,396; \quad d_4^{20} = 0,801.$$

Analyse. — 0^g,2101 de substance ont donné 0^g,2303 d'eau et 0^g,5517 de gaz carbonique, d'où, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹² O.
H.	12,18	12
C.	71,60	72



La réduction complète de l'oxyde de mésityle conduit au méthylisobutylcarbinol, qu'on obtient avec un rendement quantitatif. Cet alcool bout à 130°-131° :

$$n_D^{20} = 1,411; \quad d_4^{20} = 0,813.$$



Pour réduire la phorone, qui est solide à la température ordinaire, il est nécessaire d'employer un solvant; le choix de celui-ci a une grande importance : c'est ainsi que les résultats de l'hydrogénation sont différents suivant qu'on s'adresse à l'éther ou l'acide acétique; dans le premier cas, la réduction s'arrête à la diisobutylcétone, tandis que, dans le second, elle se poursuit jusqu'au carbinol.



La phorone, en solution dans l'alcool ou l'éther, ne fixe que 4 atomes d'hydrogène par molécule, pour donner quantitativement la diisobutylcétone.

La réaction est très rapide, surtout dans l'éther :

20^g de phorone, dissous dans 40^g d'éther, ont fixé 61,5 d'hydrogène en 30 minutes, la quantité de platine employée étant de 8^g.

Le liquide distille en entier de 164° à 166° :

$$n_D^{21} = 1,412, \quad d_4^{21} = 0,805.$$

Ce sont là les constantes physiques de la diisobutylcétone.



Si, au lieu d'éther ou d'alcool, on emploie l'acide acétique comme solvant, la phorone peut fixer 6 atomes d'hydrogène et se transformer intégralement en diisobutylcarbinol. Pendant la première partie de l'opération, celle qui correspond à la formation de la cétone saturée, l'absorption du gaz est rapide et donne lieu à un notable dégagement de chaleur; la réduction de la fonction cétone qui se fait ensuite est nettement plus lente, ainsi que le montre l'exemple suivant (phorone, 53^g; acide acétique, 75^g; platine, 15^g) :

Volumes absorbés (en litres).	Temps (en minutes).	Temps (en minutes) pour absorber 2 ^l .
4... ..	7	3,5
8... ..	13	3
12... ..	18	2,5
16... ..	23	2,5
17... ..	24,5	3
18... ..	28,5	8
20... ..	39	10,5
22... ..	52	13
24... ..	68	16
25... ..	82	28
26... ..	102	40
26,2... ..	120	200

(¹) La vitesse d'absorption ne prend pas dès le début sa valeur

Le liquide obtenu bout à 174°-175° sous la pression ordinaire :

$$n_D^{21} = 1,423, \quad d_4^{21} = 0,809.$$

Ces constantes physiques sont celles du diisobutylcarbinol.

En résumé, on voit qu'à l'aide du noir de platine, on peut réduire l'oxyde de mésityle et la phorone, et que, sans faire varier ni la pression ni la température, on peut préparer à volonté les cétones saturées ou les alcools correspondants.

L'hydrogénation est d'ailleurs rapide; comme l'oxyde de mésityle et la phorone sont d'une obtention facile à partir de l'acétone ordinaire, la méthode au noir de platine constitue donc un excellent moyen de préparation de la méthylisobutylcétone, du méthylisobutylcarbinol, de la diisobutylcétone et du diisobutylcarbinol.

Ces réductions, en plusieurs temps, de la benzylidène-acétone, de l'oxyde de mésityle, de la phorone, montrent toute la souplesse dont est susceptible la méthode au noir de platine.

Mais elles montrent aussi les réels avantages du mode opératoire que j'ai employé : la réduction étant produite par agitation du liquide dans une atmosphère limitée et définie d'hydrogène, dont on lit les variations de volume à chaque instant, on peut arrêter la réaction au moment convenable et saisir les produits intermédiaires. Au contraire, l'emploi d'un courant d'hydrogène, barbotant dans le liquide en présence de platine, conduirait au terme ultime de la réduction, mais ne permettrait en aucune façon d'isoler les corps intermédiaires, puisqu'on ne peut suivre la réaction.

maximum, valeur qu'elle n'atteint qu'au bout d'un certain temps; ceci tient à ce que le poids de platine étant grand, la réaction est rapide et la quantité de chaleur dégagée à chaque instant notable; la température augmente jusqu'à ce que l'état d'équilibre thermique soit atteint; or, la vitesse d'absorption croît avec la température.

CONCLUSIONS.

Dans ce travail, j'ai présenté une méthode de réduction des aldéhydes et des cétones, méthode d'un emploi facile et peu laborieux, par laquelle on obtient les alcools avec des rendements souvent quantitatifs, en tout cas toujours excellents.

I. J'ai précisé l'emploi du catalyseur et montré que, grâce à une régénération aussi simple que rapide, on peut se servir d'un même échantillon de noir de platine pour un très grand nombre d'opérations successives, ce qui permet d'employer à chaque expérience tout le platine dont on dispose et, par suite, d'opérer sur de plus grandes quantités de substance.

II. Afin d'établir la généralité de la méthode, je l'ai appliquée à de nombreuses aldéhydes et cétones choisies dans les divers Chapitres de la Chimie organique; j'ai été amené à préparer un grand nombre d'alcools et de leurs dérivés, corps dont beaucoup n'avaient pas été décrits jusqu'ici. Plusieurs de ces corps nouveaux, particulièrement en série aromatique, se sont présentés sous forme de beaux cristaux, dont l'étude a permis à M. Duffour de signaler quelques propriétés intéressantes au point de vue cristallographique.

III. J'ai montré que les aldéhydes aromatiques sont très aisément réduites et transformées en alcools avec des rendements quantitatifs, ce qu'aucune méthode n'avait donné jusqu'à ce jour.

IV. En série grasse, l'hydrogénation des aldéhydes, quoique plus lente qu'en série aromatique, conduit encore à d'excellents rendements en alcools.

V. La réduction des cétones, tant grasses qu'aromatiques, se fait avec une vitesse comparable dans l'ensemble à celle que l'on constate pour les aldéhydes aliphatiques. Celle des cétones cycliques est plus rapide.

Bien que parfois l'hydrogénation dépasse le terme alcool secondaire et conduise jusqu'au carbure, on peut néanmoins, en se plaçant dans les conditions convenables, obtenir dans tous les cas l'alcool avec de bons rendements.

VI. J'ai montré toute la souplesse de la méthode au noir de platine en l'appliquant aux cétones éthyléniques : j'ai, en effet, établi sur plusieurs exemples que, sans modifier les conditions expérimentales, on pouvait parfois obtenir à volonté l'un quelconque des corps intermédiaires entre la cétone primitive et l'alcool saturé, produit de la réduction complète.

VII. Enfin, j'ai signalé, au cours de ce travail, l'importance qu'a le solvant, non seulement sur la vitesse, mais parfois aussi sur l'orientation de la réaction. A côté de ce facteur, dont j'ai étudié l'influence, il en est d'autres, la pression et la température, qui sont demeurés constants dans toutes mes expériences. Or, il n'est pas douteux qu'en opérant sous des pressions et à des températures variables, on n'arrivât à des résultats eux-mêmes variables.

De ce côté existe donc une possibilité d'étendre encore l'emploi de la méthode au noir de platine.

RECHERCHES SUR LA FORMATION DE L'ACIDE DITHIONIQUE
LORS DE LA PRÉPARATION DES SULFITES CUIVREUX;

PAR M. HENRY BAUBIGNY.

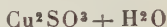
Les premiers, Fourcroy et Vauquelin ont observé qu'en versant un sulfite alcalin dans du sulfate de cuivre, il se formait un précipité d'un jaune roux que ces savants considéraient comme étant du sulfite de cuivre. Connaissant la facilité avec laquelle s'oxydent les sulfites alcalins et se réduit l'oxyde de cuivre, Chevreul ⁽¹⁾ pensa qu'en présence des sulfites cet oxyde pouvait fort bien être ramené à l'état d'oxydure et il fut conduit à étudier les produits donnés par le mélange des dissolutions d'un sulfite alcalin et d'un sel de cuivre, ainsi que ceux obtenus en faisant agir, sur l'oxyde de ce dernier métal, tenu en suspension dans l'eau, un courant de gaz sulfureux. Il observa ainsi : 1^o que le précipité jaunâtre formé à froid par l'action réciproque du sulfite de potassium et de l'azotate de cuivre était constitué en majeure partie par un sulfite double des deux métaux, contenant le dernier à l'état d'oxydure; que, de plus, ce composé, soluble dans un excès de sel alcalin, se transformait dans l'eau bouillante en un corps rouge, cristallin, insoluble (un sulfite cuivreux), se décomposant lui-même peu à peu dans les mêmes conditions en perdant de l'acide sulfureux pour laisser l'oxydure rouge cinabre, presque pur; 2^o qu'en traitant l'oxyde de cuivre par le gaz sulfureux, en présence de l'eau, on obtenait déjà à froid et beaucoup plus vite à 60°, *parmi les produits* de la réaction, le même

(1) *Annales de Chimie*, t. LXXXIII, 1812, p. 181.

sulfite rouge cristallin, décomposable également à température plus élevée et suivant le même processus.

Chevreul a fourni les résultats de ses analyses, en donnant la teneur pour 100 des divers éléments, mais sans attribuer aucune formule définie à ces composés.

Les formules n'apparaissent qu'avec les travaux de Muspratt ⁽¹⁾ qui représente par



le sel rouge insoluble; de Bötttinger ⁽²⁾ qui lui donne la composition



de Rammelsberg ⁽³⁾ qui le considère comme un sulfite cuproso-cuprique



malgré le démenti que lui oppose Muspratt ⁽⁴⁾ affirmant que le composé ne renferme que de l'oxydure. Enfin Döpping ⁽⁵⁾ retrouve, pour le sel rouge préparé par l'action prolongée du gaz sulfureux sur le sulfate de cuivre ou le carbonate basique, la formule de Bötttinger



Quant au sulfite double signalé par Chevreul, comme se formant lors du mélange des solutions de sulfate de cuivre et de sulfite alcalin. Bötttinger s'en est seul occupé. En opérant à 60°, avec le sulfite d'ammonium et en présence d'un excès de gaz sulfureux, ce savant isola un composé incolore à l'état cristallisé auquel il assigna la

⁽¹⁾ *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. L, p. 284.

⁽²⁾ *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LI, p. 410.

⁽³⁾ *Pogg. Ann.*, t. LXVII, p. 397.

⁽⁴⁾ *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LXIV, p. 260.

⁽⁵⁾ *Petersb. Acad. Bull.*, t. IX, 1851, p. 179.

formule



alors qu'avec le même mélange porté à l'ébullition, il a obtenu le sel rouge déjà mentionné et auquel il a attribué, nous l'avons dit, la formule



En 1851, Rogojski ⁽¹⁾, reprenant ces divers travaux, trouva tout d'abord que les sels rouges préparés par les deux procédés de Chevreul, c'est-à-dire, d'une part, par l'action du gaz sulfureux sur l'oxyde de cuivre et, d'autre part, en chauffant une dissolution de sulfate de ce métal avec du sulfite de sodium ou avec du sulfite d'ammonium ⁽²⁾, formaient un seul et même produit, identique dans les deux cas, savoir le sulfite cuproso-cuprique, et il confirma la formule de Rammelsberg. En second lieu, il prépara du sulfite cuproso-ammoniacque en versant à tiède du sulfate de cuivre dans un excès de sulfite d'ammoniacque, ou même, à froid, en traitant ce mélange ou la solution ammoniacale du composé cuproso-cuprique par le gaz sulfureux. Il se séparait peu à peu des cristaux grenus, faiblement colorés en jaune ou des feuilletts incolores, suivant que la liqueur était fortement ou peu concentrée. Séchés sur l'acide sulfurique, ils répondaient à la composition $\text{Cu}^2(\text{NH}^4)^2(\text{SO}^3)^2$. Insolubles dans l'eau froide, ces cristaux, au contact de la solution d'un sel de cuivre, se transformaient en sulfite cuproso-cuprique, tandis que, dans l'eau maintenue à l'ébullition, ils se décomposaient en dégageant du gaz sulfureux et laissant de l'oxyde cuivreux, le sulfite alcalin entrant en dissolu-

⁽¹⁾ *Journal für prakt. Chem.*, t. LIII, p. 403.

⁽²⁾ Le composé obtenu avec le sulfite de potassium serait, d'après Rogojski, bien différent; ce serait un sulfite cuproso-cuprico-potassique $(\text{Cu}^2\text{O})^3(\text{CuO})^3(\text{K}^2\text{O})^2(\text{SO}^2)^8$.

tion. Enfin, par l'action prolongée d'un courant de gaz sulfureux, ce même sel, mis en suspension dans l'eau, se serait transformé en sulfite cuivreux $\text{Cu}^2\text{SO}^3 + \text{H}^2\text{O}$, exempt d'oxyde, car il ne donne pas de solution colorée dans l'ammoniaque.

Péan de Saint-Gilles ⁽¹⁾ a contesté ce dernier résultat. Ce savant a bien isolé plusieurs sulfites doubles cuproso-ammoniques et parmi eux notamment le sel



plus stable que ceux de sodium et de potassium; mais il dément que, dans les conditions indiquées par Rogojski, il y ait formation du composé $\text{Cu}^2\text{SO}^3 + \text{H}^2\text{O}$, qui, d'après Péan de Saint-Gilles, n'existerait qu'en combinaison soit comme sulfite double alcalin, s'il y a excès de sulfite alcalin, soit dans le cas contraire, comme sel cuproso-cuprique, dont ce savant a préparé deux hydrates l'un à 5^{mol} d'eau, l'autre à 2^{mol}. Le premier, obtenu par un courant lent de gaz sulfureux dans une solution d'acétate de cuivre, est un précipité jaune floconneux, insoluble, inaltérable à l'air; il donne une dissolution, bleue avec l'ammoniaque, verte dans les sels de cuivre. Il est soluble sans décomposition dans la solution d'acide acétique ou d'acide sulfureux. Le second, celui à 2^{mol} d'eau, est le produit rouge déjà étudié par Rammelsberg et Rogojski. Péan de Saint-Gilles le prépare avec la solution sulfureuse du premier hydrate, d'où il se dépose par évaporation.

Cette action du gaz sulfureux sur l'acétate de cuivre, Parkmann ⁽²⁾ l'a confirmée en 1861; mais en se séparant complètement de Péan de Saint-Gilles sur un point, la composition du produit jaune précipité tout d'abord. Pour Parkmann, ce n'est pas un sel cuproso-cuprique,

⁽¹⁾ *C. R. Acad. Sc.*, t. XXXVI, 1853, p. 1086.

⁽²⁾ *Jahr. d. Chem.*, 1861, p. 312.

mais un sulfite basique de cuivre,



genre de composé qui, pour Péan de Saint-Gilles, pas plus que le sulfite cuivreux, n'existerait à l'état libre.

Quant à Millon et Commaille (1), ils ne considèrent même pas cette substance jaune, obtenue avec l'acétate de cuivre par l'action du gaz sulfureux, comme un produit défini, parce qu'elle contiendrait des proportions variables d'oxyde cuprique et d'oxydure. En outre, ces deux auteurs se trouvent en désaccord avec Péan de Saint-Gilles sur l'existence des sulfites cuivriques, car ils annoncent avoir préparé un composé bien défini



en faisant agir l'alcool saturé de gaz sulfureux sur l'hydrate cuprique. Ils reconnaissent par contre l'existence du sulfite rouge cuproso-cuprique,



mais qu'on obtient le plus généralement impur parce qu'il contient souvent plus d'oxyde cuivrique que ne le veut la composition théorique.

Le travail de Vohl (2), paru en 1865, n'a d'intérêt que par la donnée d'un nouveau mode de production du sulfite cuproso-ammonique $\text{Cu}^2\text{SO}^3, (\text{NH}^4)^2\text{SO}^3$ obtenu à l'état anhydre par cristallisation dans un liquide chaud; quoique, à tout bien considérer, le procédé ne soit qu'une variante de ceux déjà publiés.

De même la Communication de Commailles (3), en 1867, sur le mode de formation des sulfites cuproso-cupriques

(1) *C. R. Acad. Sc.*, t. LVII, 1863, p. 820.

(2) *Journ. f. prakt. Chem.*, t. XLV, p. 218.

(3) *Journ. de Pharm.*, 4^e série, t. VI, p. 107.

et cuproso-alcalins n'ajoute rien d'essentiellement important aux faits connus. On doit y signaler toutefois : 1^o l'indication que donne l'auteur sur la stabilité à l'air du sulfite cuproso-ammonique lorsqu'il est sec; 2^o l'obtention plus rapide de ce sel, si, avant de faire agir le gaz sulfureux sur la solution ammoniacale d'acétate de cuivre, on y fait macérer des copeaux de ce métal, jusqu'à la décoloration; 3^o la préparation d'un nouvel hydrate à 11^{mol} d'eau du sulfite cuproso-sodique. Commaille l'aurait obtenu par transformation de celui à 2^{mol} d'eau en laissant ce dernier pendant longtemps en contact du liquide, d'où il se dépose par le repos, et préparé en ajoutant à une solution concentrée de sulfite de sodium une autre d'acétate de cuivre jusqu'à refus de redissolution du précipité primitivement formé. A la longue, les cristaux du bihydrate

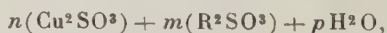


se transforment dans les eaux mères en d'autres quadratiques auxquels Commaille attribue la formule



On peut les laver par décantation à l'eau distillée, *mais ils se colorent en vert à l'air humide.*

L'existence de cet hydrate à 11^{mol} d'eau a été confirmée en 1871 par Swenson ⁽¹⁾ lors de son étude de l'action du sulfite de sodium sur le sulfite cuproso-cuprique. Il a isolé également celui à 2^{mol} en faisant réagir le bisulfite de sodium sur le carbonate de cuivre. D'ailleurs Swenson, à l'exemple de Péan de Saint-Gilles, en augmentant la proportion du sulfite alcalin, a obtenu une série de sels cuproso-alcalins du type général :



(1) *Deutsch. chem. Gesell.*, t. IV, p. 713.

où m est plus grand que n et où R représente le potassium, le sodium ou l'ammonium.

En 1882, Étard ⁽¹⁾, en traitant par un courant de gaz sulfureux une solution d'acétate de cuivre portée à 60°, obtient également le sulfite cuproso-cuprique à 2^{mol} d'eau



et il fait remarquer en outre que la nature du sel qui se dépose varie avec la température et la durée de l'opération. Il relie entre elles toutes les observations dissidentes relatives à ce composé. Mais, en opposition en cela avec Péan de Saint-Gilles, il affirme l'existence du sulfite cuivreux à l'état libre et indique deux formes de ce sel $\text{Cu}^2\text{SO}^3 + \text{H}^2\text{O}$, l'une en cristaux nacrés, l'autre en prismes rouges et qui serait peut-être un polymère de la première. La variété incolore, préparée en faisant agir le gaz sulfureux sur une solution acétique et bouillante d'acétate de cuivre, peut être convertie en la modification rouge par digestion dans un excès de solution de gaz sulfureux, à l'abri de l'air.

Newbury en 1892 ⁽²⁾, tout en confirmant la formation du sulfite cuproso-cuprique par l'action du gaz sulfureux sur l'hydrate cuivrique humide, a également reproduit le sel rouge de Muspratt $\text{Cu}^2\text{SO}^3 + \text{H}^2\text{O}$ par l'action du même gaz sur une solution tiède de sulfate cuivrique en présence de copeaux de cuivre pour activer la réduction de l'oxyde. Newbury signale également la décomposition par la chaleur de ce sulfite cuivreux en gaz sulfureux et oxydure de cuivre.

Enfin en 1900 ⁽³⁾, Rosenheim et Steinhauser, les derniers auteurs qui aient étudiés ce sujet, signalent même l'existence de sels triples cuproso-cuprico-sodique, potas-

(1) *C. R. Acad. Sc.*, t. LXV, p. 36.

(2) *Amer. chem. Journ.*, t. XIV, p. 232.

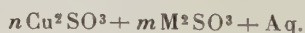
(3) *Zeits. für anorg. Chem.*, t. XXV, p. 72.

sique et ammonique. Ces composés, ils les préparaient : celui de sodium, en faisant réagir le bisulfite alcalin sur le carbonate de cuivre fraîchement précipité; ceux de potassium et d'ammonium, en traitant par le gaz sulfureux l'oxyde de cuivre laissé en suspension dans le milieu où il avait pris naissance et qui était une solution de sulfate de cuivre additionnée de potasse ou d'ammoniaque. Ces sels triples, en présence de l'eau, redonnent *par l'action de la chaleur* le sulfite cuproso-cuprique et, par l'emploi d'un excès d'agent réducteur (gaz sulfureux ou sulfite), ils peuvent être ramenés à l'un des sulfites cuproso-alcalins.

Après avoir ainsi groupé les divers résultats obtenus dans les deux réactions étudiées d'abord par Chevreul, de même que dans celles similaires, comme l'action du gaz sulfureux sur les sels cuivriques, il serait aisé, malgré les divergences de ces données, d'établir de façon à peu près certaine le cours des réactions et la nature des composés obtenus dans les différents cas, et cela par la seule discussion des faits énoncés par les auteurs et de certaines observations de quelques-uns d'entre eux : observations relatives aux proportions employées des divers réactifs, à la température et à la durée de l'action.

En résumé tout paraît se limiter à l'existence de quelques combinaisons dont les principales seraient :

1^o Les sulfites doubles cuproso-alcalins du type



et notamment ceux où m est égal à n ;

2^o Le sulfite cuproso-cuprique



composé rouge insoluble;

3^o Le sulfite cuivreux, susceptible de se décomposer lui-même à la longue et à chaud en laissant de l'oxydure;

4^o Enfin, dans certaines conditions, des sulfites triples alcalino-cuproso-cupriques plus ou moins stables.

Mais je ne veux pas m'arrêter à cette discussion.

Le seul point qui m'importe est qu'il ressort clairement de l'exposé précédent :

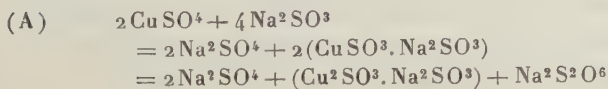
1^o Que l'oxyde de cuivre, isolé ou combiné à l'état de sel, est réduit très facilement par le gaz sulfureux ou les sulfites, à l'état d'oxydure susceptible de se combiner avec l'acide sulfureux pour donner le sulfite cuivreux ou des sulfites doubles ;

2^o Qu'il est hors de doute que du mélange de deux solutions, l'une d'un sel de cuivre tel que le sulfate, l'autre d'un sulfite alcalin tel que le sel de sodium, résulte, suivant les proportions des deux sels, ou du sulfite cuproso-cuprique, s'il y a excès de sel de cuivre, ou du sulfite cuproso-sodique, s'il y a excès de sel de sodium, le sulfite cuivreux pouvant former le stade intermédiaire.

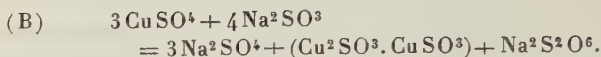
Mais l'idée préconçue que, du fait de la réduction des sels de cuivre par les sulfites, ne pouvait résulter d'autre production que celle de l'acide sulfurique, a arrêté toute recherche en dehors de l'étude des sels cuivreux formés dans ces réactions.

Or, en pareil cas, la transformation de l'oxyde cuivrique CuO en oxyde cuivreux Cu_2O correspond à la diminution de la valence du cuivre, et, dès lors, ou bien le liquide devient acide, ou tout au moins il y a formation d'un bisulfite si l'on opère en présence d'un excès de sulfite alcalin, ou bien le gaz sulfureux devenu libre va se fixer sur un autre groupe sulfoxyde et donner naissance à de l'acide dithionique par analogie avec ce qui se passe lors de la décomposition du sulfite d'argent ou de son sel double sodique.

On aurait alors des équations telles que celles-ci :



et



Il est facile de le contrôler ainsi que je l'ai déjà fait pour l'argent.

Dans ce but, j'ai étudié la réaction avec le sulfate de cuivre, en traitant ce sel par un excès de sulfite alcalin de manière à redissoudre le précipité primitivement formé et en vue d'obtenir le sulfite cuproso-alcalin soluble. De même que je l'avais fait avec les sels d'argent, je n'employais que du sulfite de sodium cristallisé $\text{Na}^2\text{SO}^3 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$. Celui dont je me suis servi ne contenait qu'un peu de sulfate. De même pour le sulfate de cuivre, j'ai constamment pris le sulfate cristallisé $\text{CuSO}^4 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$.

L'équation (A) correspond au cas d'un excès de sulfite alcalin : nous y satisferons largement en traitant le sel de cuivre par trois à six fois son poids de sel réducteur.

Ces points établis, examinons maintenant s'il y a formation d'acide dithionique.

A ce propos, et pour m'éviter des redites concernant les détails du mode opératoire, je renverrai, à mon Mémoire sur la formation de l'acide dithionique par l'*Action de la chaleur et de la lumière sur le sulfite d'argent et ses sulfites doubles alcalins* (¹), le lecteur qui trouverait un peu sommaire l'exposé expérimental qui va suivre.

Conduit par le souvenir de mes recherches antérieures relatives aux sels d'argent, j'ai, de même, à propos du cuivre, établi tout d'abord la réalité du phénomène en faisant intervenir l'action de la chaleur; et ce sont les résultats de ces premières observations que je donnerai en premier lieu.

EXPÉRIENCE 1. — On mélange dans un ballon la solu-

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. XX, p. 40.

tion de 2^s de sulfate de cuivre et celle de 12^s de sulfite alcalin, le tout formant un volume de 125^{cm}³; et, pour éviter l'afflux de l'air, on ferme avec un bouchon traversé par un tube étiré en pointe. Le précipité verdâtre primitivement formé se dissout par agitation. Le liquide d'abord jaunâtre, puis incolore, est alors chauffé au bain-marie bouillant et il se forme un précipité rouge au bout de quelque temps; mais jamais, même en prolongeant l'action de la chaleur, la précipitation du cuivre n'est complète, ainsi que je m'en suis assuré.

Au bout de 20 à 25 minutes, on retire le ballon du bain-marie, on filtre à froid et l'on verse dans la liqueur un excès de chlorure de baryum, pour séparer l'acide sulfurique et décomposer les pyrosulfites qui se forment toujours en plus ou moins grande quantité, ainsi que le décèle à ce moment une odeur plus ou moins forte de gaz sulfureux. On rend alors la liqueur légèrement alcaline par addition de soude caustique de façon à précipiter tout le cuivre et le sulfite de baryum, ce dernier sel étant tout à fait insoluble en liqueur neutre ou alcaline.

La liqueur contenant l'excès de chlorure de baryum est ensuite acidifiée par une addition de 6 à 8 pour 100 d'acide chlorhydrique et une partie en est portée à l'ébullition. Au bout de très peu de temps, on constate une précipitation de sulfate de baryum et un dégagement de gaz sulfureux, indices probables de la présence de l'acide dithionique.

Pour s'en assurer, on a traité l'autre portion de la liqueur dans un courant de gaz carbonique, en utilisant le ballon muni d'un condensateur à boules que nous avons employé autrefois, M. Rivals et moi, pour la séparation et la distillation du brome contenu dans un mélange de chlorure et de bromure alcalins ⁽¹⁾.

(1) *C. R. Acad. Sc.*, t. CXXV, 1897, p. 527.

Dans le cas actuel, le condensateur contient une solution chlorhydrique de brome. Le gaz sulfureux est ainsi absorbé et oxydé à l'état d'acide sulfurique qu'on dose sous forme de sulfate de baryum.

A cet effet, ainsi que je l'ai exposé dans mon Mémoire précédent, on neutralise au préalable l'excès d'acide par de l'ammoniaque, on acidifie ensuite à raison de 3^{cm} d'acide chlorhydrique par litre, on ajoute à l'ébullition un excès de chlorure de baryum et on laisse reposer de 15 à 18 heures avant de filtrer; la séparation du sulfate est alors complète; ensuite on décante sur un filtre le liquide clair, on lave le précipité avec un peu d'eau bouillante renfermant 25 pour 100 d'acide chlorhydrique, on maintient pendant 15 à 20 minutes au bain-marie bouillant, en agitant de temps en temps et, après quelques heures, on procède à la filtration. La masse est ensuite lavée et séchée, le filtre devant être incinéré à part.

Dans cette première expérience, pour 0^g,5154 de sulfate de baryum déposé dans le ballon où a été chauffé le mélange, l'acide sulfureux recueilli dans le condensateur a donné 0^g,5133 de sulfate de baryum.

Il s'est donc bien formé de l'acide dithionique par la réduction du sel de cuivre, puisqu'il existe un composé qui, par sa décomposition, donne de l'acide sulfurique et du gaz sulfureux, molécule pour molécule.

Quant au composé rouge amarante qui s'est déposé en petite quantité, il était insoluble dans le sulfite alcalin et dans l'ammoniaque. Cependant, en présence de l'air, il se dissolvait dans ce dernier réactif. Il ne s'est dissous aisément que dans l'acide chlorhydrique fort ou l'acide nitrique et, dans ce dernier, en donnant des vapeurs nitreuses. L'acide sulfurique le décompose en donnant du cuivre et du sulfate de ce métal, avec dégagement de gaz sulfureux.

EXPÉRIENCE 2. — L'expérience répétée à titre de contrôle, en doublant seulement les proportions (soit 4^g de sel de cuivre et 24^g de sulfite dans 250^{cm}³ d'eau) a confirmé mes premiers résultats. En effet, après le traitement au chlorure de baryum, en procédant comme dans le premier essai, en outre de la formation d'un peu de pyrosulfite, on constate la présence d'acide dithionique; car, pour 0^g,4708 de sulfate de baryum recueilli dans le ballon à réaction, le gaz sulfureux dégagé a fourni 0^g,4692 du même sel.

D'autre part le précipité amarante, lavé à l'eau glacée, essoré et traité par l'acide sulfurique dilué au vingtième, a de nouveau donné un dégagement de gaz sulfureux, avec séparation de cuivre métallique et formation de sulfate du même métal.

La solution de ce dernier sel a été filtrée après dilution et l'on y a réuni les eaux de lavage, puis on y a dosé le cuivre en précipitant ce métal à l'état de sulfure par le gaz sulfhydrique et transformant en sulfate le sulfure recueilli lavé et séché ⁽¹⁾. Le poids de ce sulfate anhydre Cu SO⁴, après dessiccation vers 400°, s'élevait à 1^g,1462, alors que le cuivre resté comme résidu, transformé de même en sulfate, a donné 1^g,0765 de ce sel.

Dans ce précipité rouge, formé par l'action de la chaleur sur le sulfate de cuivre en solution, en présence d'un excès de sulfite alcalin, la majeure partie du cuivre

(1) La transformation s'opère aisément en attaquant le sulfure par de l'acide sulfurique dilué avec addition de quelques gouttes d'eau régale, dans le creuset taré où le sulfure a été grillé avec le filtre, suivant la méthode qui a été donnée par moi en 1906 pour le cadmium (*C. R. Acad. Sc.*, t. CXLII, p. 792). Les sulfates de zinc, de cadmium, de cobalt, de cuivre et autres métaux similaires, ainsi que je l'ai indiqué déjà dans une Note de 1882 (*C. R. Acad. Sc.*, t. XCIV, p. 1183), sont, en effet, stables à une température relativement élevée (400°) et peuvent être obtenus à cette température absolument exempts d'acide sulfurique libre.

(environ 97 pour 100) est donc à l'état d'oxydure. Et comme la quantité d'alcali y était insignifiante, on peut **donc**, avec Chevreul, considérer ce composé comme un sulfite cuivreux, mais plus ou moins basique, car, ainsi que le **constatait** déjà Chevreul en 1812, ce sulfite cuivreux perd du gaz sulfureux, dans l'eau bouillante.

Seulement, Chevreul, à propos de la présence de la petite quantité d'oxyde cuivrique, émet l'opinion d'une altération du produit lorsqu'il écrit : « Il y a toujours un peu de cuivre au maximum dans ce sulfite, dû à l'action de l'air »; tandis que je crois plutôt que ce cuivre au maximum doit être attribué à la présence d'une quantité correspondante de sulfite cuproso-cuprique se formant à chaud, pendant la réaction même, à la surface du liquide, par suite de l'altérabilité à l'air des sels cuivreux en solution, et malgré l'excès de sulfite alcalin. Ce sulfite cuproso-cuprique, une fois formé, se dépose avec le sulfite cuivreux et reste englobé dans la masse de ce dernier sel qui, étant très dense, préserve le premier de l'action du milieu réducteur. Quant au sulfite cuivreux lui-même, il a une texture cristalline qui lui assure une certaine stabilité à l'air.

Je n'ai pas cru devoir doser l'acide sulfureux, parce que, sous l'action de la chaleur, comme je l'ai dit et ainsi que l'ont observé divers auteurs, le composé rouge s'altère facilement et se modifie constamment en perdant de l'acide, *même dans le milieu où il se forme*, si l'on n'y maintient pas artificiellement un excès d'acide sulfureux libre. C'est là un fait facile à vérifier.

EXPÉRIENCE 3. — Introduisons en effet, dans un vase scellé, la solution de 4^g de sel de cuivre et celle de 16^g de sulfite de sodium, formant au total un volume de 95^{cm³}. Le précipité primitivement formé ayant été redissous par agitation du mélange à froid, maintenons, pendant 4 heures

au bain-marie bouillant, le vase où l'on n'a laissé comme espace libre que le volume nécessaire à la dilatation du liquide.

Après refroidissement, on ouvre le récipient, on décante le liquide, on lave le précipité cuivreux à l'eau glacée, on le dessèche dans le vide pendant 48 heures. Ce corps présente les mêmes propriétés que précédemment. Seul le dégagement de gaz sulfureux est peu appréciable si on le traite par l'acide sulfurique. Mais, à l'abri de l'air ⁽¹⁾ dans l'ammoniaque même concentrée, il demeure insoluble, alors que, par addition d'eau oxygénée ⁽²⁾ à l'ammoniaque, il est rapidement oxydé et solubilisé. Ainsi, on a dissous de la sorte 0^g,247 de ce composé et, après avoir chassé l'eau oxygénée restante et avoir ensuite acidifié légèrement la liqueur par l'acide chlorhydrique, on a précipité l'acide sulfurique à chaud par une solution très diluée de chlorure de baryum. L'opération n'ayant donné naissance qu'à un léger trouble, on a laissé le sulfate de baryte se rassembler pendant 48 heures, avant de le recueillir. Or le poids de ce sulfate, soit 0^g,0192, correspondait à 0^g,0052 de SO², tandis que le cuivre précipité par H²S, après séparation de l'excès de baryum, a donné, en le dosant comme sulfate, 0^g,529 de Cu SO⁴, ce qui correspond à 0^g,2376 d'oxydure Cu²O.

Si l'on additionne les poids de SO² et de Cu²O, on trouve par rapport au poids primitif un déficit de 4^{mg},2

(1) En tube scellé, j'ai pu conserver dans l'ammoniaque une petite quantité de ce corps sans décomposition apparente.

(2) La réaction est assez vive si l'on emploie de l'eau oxygénée trop concentrée et, en même temps que le liquide bleuit, il y a production d'un trouble assez fort, dû probablement à la formation de peroxyde de cuivre; le corps ainsi formé a une teinte jaune brun ou vert olive. Mais si l'on abandonne la liqueur à elle-même, elle s'éclaircit peu à peu et il reste un liquide bleu transparent. On peut aider à la dissolution en chauffant légèrement.

provenant d'une petite quantité d'eau ou de soude, car j'établirai ultérieurement : 1^o que, dans les conditions où j'ai opéré, c'est-à-dire en vase scellé, la réduction du cuivre en oxydule est complète; 2^o que le précipité amarante formé à chaud est un produit de décomposition du sulfite cuproso-sodique $\text{Cu}^2\text{SO}^3.\text{Na}^2\text{SO}^3$.aq. primitivement formé.

Mais, en la circonstance, cet écart présente peu d'intérêt; car l'analyse avait seulement en vue de confirmer que le sulfite cuivreux, par une action prolongée de la chaleur, même dans le milieu où il se forme, se décompose peu à peu en donnant des sels de plus en plus basiques, dont la teneur en oxydule va en augmentant pour aboutir à l'oxyde cuivreux lui-même.

Ce précipité amarante se forme d'autant plus facilement que la solution est plus étendue, les proportions de sel de cuivre et du sulfite alcalin restant les mêmes.

EXPÉRIENCE 4. — Ainsi, si l'on partage en deux lots égaux une solution de 10^g de sulfate de cuivre et de 50^g de sulfite alcalin dans 500^{cm}³ d'eau, qu'on double le volume de l'un des lots et qu'on les chauffe tous deux en vases scellés au bain-marie, on voit apparaître le précipité de sulfite cuivreux bien plus rapidement dans le liquide qui a été dilué. En outre, le précipité est plus abondant après le même temps de chauffe (1 heure par exemple).

Si maintenant on force la proportion de sulfite, si l'on dissout par exemple, dans 250^{cm}³, 5^g de sel de cuivre et 35^g de sulfite alcalin, le dépôt formé sur le verre au bout du même temps (1 heure) est encore moins abondant. Il présente en outre des zones de coloration variées allant du jaune orpiment au rouge amarante; et, après refroidissement, certaines parties du précipité, les plus claires, semblent se redissoudre peu à peu dans le liquide qui les baigne. Tandis que si l'on diminue la proportion

de sulfite alcalin sans modifier les autres conditions, par exemple en dissolvant 5^g de sel de cuivre et 15^g de sulfite alcalin dans 250^{cm}³, le mélange, chauffé de même en vase scellé, donne un dépôt uniformément rouge et d'aspect homogène et qui apparaît plus vite que précédemment, car ce dépôt se forme bien avant que la température n'ait atteint 100°, ce qui n'est point le cas pour les autres mélanges.

Mais le fait que, en présence d'un excès de sulfite alcalin, la décoloration de la liqueur cuprique et par suite sa réduction se produisaient déjà à froid, me conduisit à penser que l'acide dithionique pouvait également se former à la température ordinaire et à le vérifier.

Qu'il y eût, à froid, réduction de la liqueur, tout au moins partielle, il n'y avait à cet égard aucun doute d'après les observations antérieures aux miennes; et d'ailleurs une expérience bien simple permet de s'en assurer immédiatement.

EXPÉRIENCE 5. — Mélangeons à l'abri de l'air, dans un flacon bouché à l'émeri, les solutions de 2^g de sulfate de cuivre et de 6^g de sulfite de sodium. On a une solution incolore qui, exposée ensuite à l'air, jaunit aussitôt, puis se trouble et donne un dépôt qui passe successivement du jaune brun au vert, puis au vert bleu, pour donner finalement une solution de sulfate de cuivre avec un très léger résidu, de sel basique peut-être. Ce phénomène de réoxydation à l'air n'est donc que l'inverse, même en ce qui concerne les colorations successives, de ce qui se produit à l'abri de l'air par le mélange du sel de cuivre et du sulfite alcalin, mais avec une marche plus lente, à cause de la présence du sel réducteur.

On peut toutefois se demander si la réduction de l'oxyde de cuivre en oxydule est totale à froid par le seul mélange des deux sels et si l'égalité A, précédemment donnée,

est encore rigoureusement vraie. J'ai donc cru utile de la vérifier tout d'abord.

EXPÉRIENCE 6. — A cet effet, dans un matras, j'ai glissé une ampoule fermée, en verre mince, contenant 35^{cm³} d'ammoniaque à 20 pour 100, parfaitement purgée de l'oxygène de l'air ⁽¹⁾; puis j'y ai versé la solution de 2^g de sel de cuivre et celle de 8^g de sulfite alcalin, le mélange des deux liquides formant un volume total de 105^{cm³}. Le vase fut aussitôt scellé en tenant le plus petit possible l'espace libre rempli d'air. Après avoir agité doucement pour aider à la redissolution du précipité formé, le liquide étant redevenu clair et parfaitement incolore, l'oxygène de la petite quantité d'air resté dans le matras ayant été absorbé par le sel cuivreux formé (cette formation ne serait-elle que partielle), on brisa l'ampoule à ammoniaque et l'on put constater qu'il ne se produisait aucun phénomène apparent, le liquide restant parfaitement incolore, alors que, au contact de l'air, cette même solution ammoniacale prend immédiatement une teinte bleue qui gagne rapidement en intensité, surtout par l'agitation.

(1) Le fait est facile à réaliser. On prépare un système de deux ampoules *a* et *b*, réunies par un tube de très faible diamètre et étirées toutes deux à leur autre extrémité. Dans l'une d'elles *a*, sensiblement plus petite que *b*, on a introduit, avant de l'étirer, quelques copeaux de cuivre. Le système ainsi préparé, on le plonge verticalement dans une solution d'ammoniaque, en tenant, à la partie supérieure et un peu en dehors du liquide, l'ampoule à cuivre *a*. Lorsque l'ampoule inférieure *b* est presque pleine, on ferme au chalumeau la pointe supérieure d'abord, la pointe inférieure ensuite et, mouillant le cuivre avec une petite quantité d'ammoniaque, on absorbe ainsi peu à peu l'oxygène de l'air resté dans les ampoules ou dissous par l'ammoniaque. Grâce à l'excès de cuivre, on a finalement un liquide incolore exempt d'oxygène. Quand on juge que l'opération est terminée, on fait passer l'ammoniaque dans l'ampoule *b* et l'on sépare les deux ampoules par un trait de chalumeau. Au préalable on avait jaugé l'ampoule *b*.

EXPÉRIENCE 7. — Dans un second essai conduit exactement de même, mais avec une solution plus concentrée (3^g de sel de cuivre et 12^g de sulfite dans un volume total de 69^{cm³}), j'ai constaté, après la décoloration du liquide, que, dans le liquide abandonné à lui-même, il se formait des cristaux incolores et déjà assez abondants au bout de quelques heures. Le lendemain, en brisant l'ampoule à ammoniacque renfermée dans le tube, tous ces cristaux ont été rapidement redissous, et la liqueur est restée parfaitement incolore.

Ainsi à froid (15°), à l'abri de l'air, le sulfite de soude peut réduire l'oxyde des sels de cuivre et les ramener complètement à l'état d'oxydure, si l'on emploie un excès suffisant de réducteur. Il n'y a donc pas *dans ce cas* à s'arrêter à l'équation (B), précédemment donnée dans l'hypothèse de la formation d'un composé cuproso-cuprique.

Ce fait acquis, il fut procédé à la recherche de l'acide dithionique et du composé cuivreux formé.

EXPÉRIENCE 8. — Après mélange fait, en tube scellé, des solutions de 4^g de sel de cuivre et de 13^g de sulfite de soude, et redissolution du précipité par agitation, la liqueur parfaitement claire (volume total : 110^{cm³}) fut abandonnée à elle-même. En quelques heures, il se forma un dépôt abondant de cristaux incolores; au bout de 4 jours, le liquide fut décanté et les cristaux soigneusement essorés dans du papier Joseph.

J'ai étudié aussitôt la composition du liquide et j'ai fait deux parts des cristaux : l'une qui a été étudiée sans tarder, l'autre qui a été conservée en tube fermé à l'abri des poussières.

L'essai de la liqueur, conduit comme il a été dit précédemment, a démontré la présence d'un peu de bisulfite et d'une quantité très notable d'acide hyposulfurique;

d'où il résulte que l'action de la chaleur n'est nullement nécessaire pour la formation de ce composé.

Arrivons à l'analyse des cristaux recueillis.

EXPÉRIENCE 9. — Ces cristaux présentent les caractères suivants : au contact de l'air, même après essorage, ils prennent rapidement une teinte jaunâtre ; par l'action de l'acide sulfurique dilué, ils dégagent du gaz sulfureux en donnant du sulfate de cuivre et du cuivre métallique. Les solutions alcalines en séparent l'hydrate jaune d'oxydure, soluble dans l'ammoniaque ; enfin l'acide chlorhydrique dilué les dissout et la solution acide ne précipite pas par le chlorure de baryum. Enfin, si l'on chauffe ces cristaux progressivement, ils perdent de l'eau et prennent successivement une teinte brune, puis rougêâtre et ensuite noire, pour donner finalement, dans un courant d'hydrogène ⁽¹⁾, à la température d'ébullition du soufre, un mélange de cuivre et de sulfate de sodium. Ils sont donc bien formés par un sulfite double hydraté de soude et d'oxydure de cuivre.

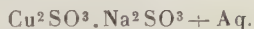
Pour en déterminer la composition, 0^g,5404 de ce sel fraîchement recueilli et bien essoré ont été dissous dans l'ammoniaque et oxydés par un peu de perhydrol dilué ; la réaction achevée, on chauffe doucement pour détruire l'excès d'eau oxygénée, en ajoutant au besoin un peu d'ammoniaque pour maintenir le tout en solution, puis

⁽¹⁾ Quand on chauffe du sulfate de cuivre anhydre dans un courant d'hydrogène, à la température d'ébullition du soufre, il y a réduction du sel, avec dégagement d'eau et de gaz sulfureux en quantités notables ; puis, brusquement, vers la fin, on a une odeur d'hydrogène sulfuré, mais ce gaz est en petite quantité. L'action réductrice s'exerce à cette température, non seulement sur l'oxyde de cuivre, mais aussi sur l'acide sulfurique, mettant ainsi en liberté la presque totalité du métal, sauf une trace de sulfure Cu^2S qui reste et qui cède lentement de son soufre à l'hydrogène,

on acidifie à froid par de l'acide chlorhydrique et l'on précipite par de l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de cuivre, traité comme il a été dit plus haut, a fourni 0^g,3114 de sulfate de cuivre Cu SO^4 .

Ensuite on a chassé l'excès d'hydrogène sulfuré par une douce ébullition dans un courant d'air ⁽¹⁾, et l'on a dosé l'acide sulfurique resté dans la liqueur faiblement chlorhydrique (0,7 pour 100 en volume) par addition de chlorure de baryum. On a trouvé 0,4541 de sulfate de baryum.

L'acide sulfurique contenu dans ces 0^g,4541 de SO^4Ba a été produit par l'oxydation du sulfite cuivreux et du sulfite alcalin. Or l'acide sulfurique que renferment les 0^g,3114 de SO^4Cu (résultat du dosage du cuivre) a un poids double de celui qu'a donné l'acide sulfureux du sulfite cuivreux. Si donc du poids trouvé pour le sulfate de baryte, soit 0^g,4541, on retranche celui qui correspond à l'acide sulfurique provenant de l'oxydation du sulfite cuivreux, soit 0^g,2277, la différence, soit 0^g,2264, est le poids de sulfate de baryum correspondant à l'acide sulfurique provenant de l'oxydation du sulfite alcalin. Or ces deux poids : 0^g,2277 et 0^g,2264 sont presque égaux (ils sont exactement dans le rapport 0,994), on peut donc considérer comme établie la formule du sulfite double :



C'est donc bien l'équation (A) qui représente la réalité du phénomène.

(1) On arrive à chasser très rapidement un gaz, comme l'hydrogène sulfuré, d'une liqueur où il est en solution, en y insufflant, par un tube capillaire, un courant d'air ou de gaz inerte, le liquide étant porté à une douce ébullition dans un vase conique d'Erlenmeyer. Il est indispensable de faire passer le courant gazeux dès le début et de le régler à mesure que la température s'élève, sinon on s'exposerait à des pertes par projection.

Quant à la proportion d'eau, elle n'a par elle-même aucune importance au point de vue de la rigueur de la conclusion. J'ai cru bon cependant de la déterminer.

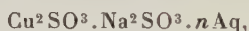
Les dosages précédents indiquent que le sel analysé contient, pour 0^g,5404, 0^g,20214 de Cu² SO³ et 0^g,12294 de Na² SO³, soit, par *différence*, un poids d'eau égal à 0^g,21534. Le poids de l'eau ne peut être, en effet, déterminé directement, vu l'impossibilité de chauffer le sel sans le décomposer.

Le calcul conduirait alors à une formule contenant 12^{mol},2 d'eau; si l'on admet le facteur entier 12, on trouve qu'en réalité le sel analysé contenait environ 0,5 pour 100 d'eau en plus de la quantité correspondant à la formule



ce qui n'est pas surprenant, vu que le sel avait été simplement essoré entre des doubles de papier Joseph (1).

La teneur trouvée pour l'eau s'écarte sensiblement de celles des hydrates décrits par les auteurs pour le même type de sel :



et dans lesquels on a trouvé soit $n = 2$ (Commaille, Swenson, Étard), soit $n = 11$ (Commaille, Swenson). Je crus donc devoir répéter l'analyse. Mais, à ma surprise, lorsque je voulus analyser la portion des cristaux que j'avais mis en réserve dans un petit tube fermé, ceux-ci avaient pris une teinte d'un vert foncé, teinte précisément signalée pour Commaille et Swenson pour leur hydrate à 11^{mol} d'eau, lorsque ce sel est abandonné à l'air humide.

(1) On a en effet pour la formule proposée, les résultats suivants :

	Calculé.	Trouvé.
Teneur en Cu ² SO ³	37,73	37,41
» en Na ² SO ³	22,94	22,75
» en H ² O	39,33	39,84

Je repris cependant pour les analyser les cristaux verdîs; et je crois avoir trouvé l'explication des différences observées entre mes conclusions et celles de Commaille et de Swenson.

EXPÉRIENCE 10. — Le sel double obtenu précédemment, recueilli aussitôt après l'expérience et bien essoré, ne perd pas d'eau lorsqu'on l'abandonne pendant quelques minutes sur le plateau d'une balance; il prend seulement une teinte ambrée. Au contraire, le même sel qui a verdi après qu'on l'a conservé quelques jours dans un tube fermé, exposé dans les mêmes conditions, perd de son poids. Pour quelques décigrammes de sel, c'est seulement après un quart d'heure que la variation de poids devient négligeable en 2 ou 3 minutes.

Il est donc manifeste que la perte d'eau observée provient de l'évaporation de l'eau mise en liberté par suite de l'altération du sel primitif.

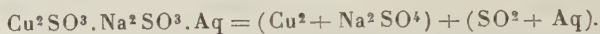
Pour le démontrer, de ce sel vert on a pris 0^g,6485, poids noté au moment où la perte de poids (en 2 ou 3 minutes) cesse d'être appréciable et l'on a dosé la proportion d'eau. Ainsi que je l'ai déjà dit, cette proportion ne peut être fixée rigoureusement par la seule action de la chaleur; mais un artifice permet d'avoir une indication très sérieuse sur le degré d'hydratation.

J'ai, en effet, signalé plus haut ⁽¹⁾ que le sulfate de cuivre anhydre, chauffé dans un courant d'hydrogène à la température d'ébullition du soufre, est réduit à l'état métallique. De sorte que, si l'on chauffe progressivement le sel vert jusqu'à 400°, il commence par perdre de l'eau en s'oxydant. Puis si, après refroidissement, on le réchauffe dans un courant d'hydrogène, à l'aide de la bouteille à soufre, il restera dans la nacelle du sul-

(1) Voir la note ⁽¹⁾ de la page 220.

fate de sodium, du cuivre et une trace de sulfure Cu^2S ⁽¹⁾.

De sorte que finalement tout se passe comme s'il y avait eu simplement décomposition du sel en éléments fixes (cuivre et sulfate de sodium) et en éléments volatils (SO^2 et H^2O) d'après l'équation.



Opérant sur 0^g,6485 de sel, on devrait donc avoir, dans l'hypothèse $\text{Aq} = 11 \text{H}^2\text{O}$, 0^g,32865 de résidu fixe et 0^g,31985 de parties volatiles, et dans l'hypothèse $\text{Aq} = 12 \text{H}^2\text{O}$, on aurait 0^g,31787 pour la partie fixe et 0^g,33063 pour la partie volatile.

Or l'expérience a donné

Pour $\text{Cu} + \text{Na}^2\text{SO}^4$	0 ^g ,3334
Pour la perte $\text{SO}^2 + \text{Aq}$	0 ^g ,3151
Total.	0 ^g ,6485

Même en ne tenant pas compte du phénomène d'oxydation du sel [cause manifeste ⁽²⁾ de son changement de couleur et dont la conséquence est d'augmenter encore, lors de la réduction, la proportion des éléments volatils, du fait de la présence du cuivre], c'est donc moins de 11^{mol} d'eau que contenait le sel vert; résultat qui s'écarte notablement de celui de la précédente analyse où nous avons trouvé 12^{mol},2 d'eau.

Le sulfite double cuproso-sodique perd donc de l'eau lorsqu'il s'altère pour donner le sel vert.

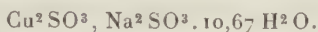
Pour terminer l'analyse, le résidu fixe a été épuisé à l'eau, filtré, lavé, et en évaporant ce liquide à sec après addition d'une goutte d'acide sulfurique dilué, puis

(1) Cette trace de sulfure cuivreux, on pourrait la détruire en reportant la nacelle à 440° dans l'air et en réduisant à nouveau à la même température. On n'aurait plus ainsi que du cuivre et du sulfate de sodium, mais la quantité de sulfure était si faible que je n'ai pas cru devoir m'y arrêter.

(2) Il n'y a pour cela qu'à se reporter à l'expérience 5.

calcinant pendant quelques instants à 650°-700°, on a eu pour poids du sulfate de sodium ainsi isolé, 0^g,176. Le cuivre a été transformé, d'autre part, en 0^g,3936 de sulfate anhydre.

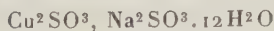
De ces données résulte, pour le sel vert analysé, la composition correspondant à la formule suivante, abstraction faite évidemment de l'oxydation partielle des sulfites



Ayant ainsi constaté, par ces divers essais, que le simple essorage des cristaux était insuffisant pour les purifier de leurs eaux mères; que, de plus, les cristaux humides étaient très altérables, j'ai cru bon d'essayer, pour leur purification, le lavage à l'alcool.

EXPÉRIENCE 11. — A cet effet, mélange fut fait, en tube scellé, de deux solutions de 5^g de sulfate de cuivre et de 18^g de sulfite alcalin et la liqueur (volume total 125^{cm}³) fut abandonnée à elle-même après redissolution du précipité tout d'abord formé. Les cristaux, déjà abondants après quelques heures, furent encore comme précédemment filtrés après 4 jours de repos et essorés avec du papier Joseph; mais ils furent en plus lavés trois fois à l'alcool et essorés après chaque lavage.

Pour la première analyse, on a prélevé 0^g,5859 de ces cristaux, et le reste fut conservé en tube fermé comme lors de l'opération antérieure. En traitant la portion prélevée comme il a été dit précédemment, c'est-à-dire dessiccation et oxydation, puis réduction par l'hydrogène, on a obtenu finalement 0^g,1527 de $\text{SO}^4 \text{Na}^2$ et 0^g,3405 de $\text{SO}^4 \text{Cu}$, ce qui conduit pour le sel primitif à 0^g,2210 de $\text{Cu}^2 \text{SO}^3$ et 0^g,13638 de $\text{Na}^2 \text{SO}^3$ et, par différence, 0^g,2282 d'eau, et finalement à la formule



(exactement $\text{Cu}^2 \text{SO}^3 + 1,008 \text{ Na}^2 \text{SO}^3 + 11,91 \text{ H}^2\text{O}$).

EXPÉRIENCE 12. — Entre temps, ayant éliminé, de la solution séparée des cristaux, les sulfites et les sulfates selon les indications déjà données, j'y ai dosé l'acide dithionique. En opérant sur une quantité correspondant à 10^{cm³} de la liqueur mère (volume total 120^{cm³}) et en suivant la méthode d'oxydation que j'ai fait connaître précédemment ⁽¹⁾, ce dosage m'a fourni 0^g,2256 de SO⁴ Ba. La quantité d'acide dithionique formé n'est donc pas insignifiante, puisque, d'après ce résultat obtenu avec 10^{cm³} de la liqueur, la teneur du volume total de la solution correspond à 57,9 pour 100 du rendement théorique possible calculé à l'aide de l'équation (A).

En effet, on a

$$\frac{0,2256 \times 12 \times 100}{4,6754} = 57,9.$$

EXPÉRIENCE 13. — Revenant alors à la partie mise en réserve du sel lavé à l'alcool, j'en ai fait l'analyse après 4 jours d'attente, en vue de vérifier s'il y avait eu encore quelque variation dans la composition de ce sulfite cuproso-alcalin. A première vue, il ne présentait aucun signe apparent d'altération et, après quelques jours d'attente, il n'avait nullement verdi; il avait conservé intacte la légère teinte ambrée qu'il avait prise dès le début, à sa sortie du liquide dans lequel il avait pris naissance.

De plus, sur la balance, ces cristaux n'ont subi, dans les deux ou trois premières minutes de la pesée, aucune perte de poids bien appréciable, contrairement à ce qui avait été observé pour le sel vert (exp. 10).

Ayant donc pris 0^g,6860 de ces cristaux, dissolution en a été faite dans l'ammoniaque et l'analyse conduite

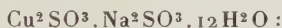
(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. XX, p. 25.

comme précédemment lors de l'expérience 9. J'ai trouvé ainsi 0^g,3980 du CuSO^4 et 0^g,5840 de SO^4 Ba.

A l'aide de ces résultats (l'eau étant comme toujours déterminée par différence) et en me basant sur les mêmes considérations théoriques que j'ai fait intervenir à propos de l'analyse précitée (exp. 9), il m'a été facile d'établir la composition centésimale du composé et de comparer les nombres qui en résultent, avec ceux trouvés dans la première analyse des mêmes cristaux, mais pris à l'état frais (exp. 11) et avec les nombres théoriques qui correspondent aux deux formules :



et



	Teneur calc. pour 12 H ² O.	Première analyse (exp. 11).	Deuxième analyse (exp. 13).	Teneur calc. pour 11 H ² O.
Cu^2SO^3	37,73	37,72	37,71	39,01
Na^2SO^3	22,94	23,12	22,98	23,72
H^2O	39,33	39,16	39,31	37,27
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Cette concordance entre les analyses effectuées sur les deux fractions du produit lavé à l'alcool, c'est-à-dire avec le sel fraîchement préparé d'une part et avec le même composé après attente de quelques jours d'autre part, et dont les résultats se rapprochent en outre assez sensiblement de ceux de l'analyse du sel simplement essoré (exp. 9) lorsqu'il a été employé avant toute altération, est la confirmation que ce sel renferme bien 12^{mol} d'eau et que la formule $\text{Cu}^2\text{SO}^3.\text{Na}^2\text{SO}^3.12\text{H}^2\text{O}$ répond réellement à sa composition. C'est du moins ce qu'établit la simple comparaison de la teneur centésimale trouvée par l'analyse avec les données théoriques calculées (1).

(1) Les deux modes analytiques employés se complètent l'un

Comme il est vraisemblable, d'après son mode de formation, que le sulfite double cuproso-sodique que j'ai obtenu est le même que celui signalé par Commaille et préparé par ce savant en laissant digérer dans l'eau mère, où il avait pris naissance, l'hydrate à 2^{mol} d'eau; ainsi que je l'ai relaté dans l'exposé historique, il y a lieu de croire que le sel isolé par Commaille renfermait également 12^{mol} d'eau. Et alors, de deux choses l'une, ou Commaille et Swenson, après lui, ont opéré avec un sel ayant déjà subi un commencement d'altération, ou bien la transformation de l'hydrate à 2^{mol} n'était pas encore totale, quand ils ont analysé le sel.

Bien qu'il soit démontré qu'à froid le sel de cuivre est entièrement réduit par les sulfites alcalins à l'état de sulfite cuivreux; que, par suite et comme cela a été vérifié expérimentalement, il y a formation d'acide dithionique, j'ai voulu cependant contrôler si, pour une cause *a priori* inconnue, l'action de la chaleur ne fournirait pas le rendement théorique en acide dithionique.

EXPÉRIENCE 14. — Dans ce but, j'ai introduit, dans deux tubes scellés de même capacité, des solutions identiques renfermant pour le même volume (90^{cm^3}) les mêmes poids de sulfate de cuivre (4^{g}) et de sulfite de sodium (16^{g}). Après redissolution des précipités, l'un de ces tubes A a été porté pendant 4 heures à 100° et le second B a été abandonné à la température ordinaire. Puis le tube A a été ouvert, après refroidissement, et le liquide réuni avec les eaux qui avaient servi au lavage

l'autre et se contrôlent réciproquement en déterminant d'une façon absolue la composition du sulfite double, l'un de ces modes donnant le rapport Cu : Na et l'autre le rapport Cu : SO_2 , en comprenant ici la totalité de l'anhydride sulfureux. Les poids des trois éléments Cu, Na et SO_2 sont ainsi établis en dehors de toute hypothèse.

du tube et du sulfite cuivreux basique formé. Le tube B n'ayant donné aucun précipité a été de même ouvert et rincé. A chaque liqueur on a ajouté le même volume d'une solution de chlorure de baryum en léger excès, soit pour chacune 21^g de $\text{BaCl}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$.

Comme le liquide provenant du liquide A (celui qui a été chauffé) présentait une légère acidité, on l'a neutralisé par un peu de carbonate de sodium et, par raison de parité, on a ajouté, dans la liqueur B, la même quantité de ce sel. Chaque solution a été ensuite diluée à un même volume de 505^{cm³} et bien brassée pour mélanger. On en a ensuite prélevé le dixième, soit 50^{cm³}, les 5^{cm³} en excès correspondant sensiblement au volume occupé par le précipité de sulfite et de sulfate de baryum, calculé d'après les poids prévus et les densités connues de ces deux sels.

L'excès de baryum ayant été séparé par du carbonate de sodium dans chacune des prises d'essai, on y a procédé au dosage de l'acide dithionique par la méthode, déjà décrite, d'oxydation et de transformation en sulfate.

J'ai ainsi trouvé, pour les 50^{cm³} provenant du tube A, celui qui a été porté à 100°, 0^g,2533 de sulfate de baryum; soit pour la totalité de l'essai 2^g,633, soit encore un rendement de 70,3 pour 100 par rapport au rendement théorique calculé d'après l'équation (A).

Pour les 50^{cm³} prélevés sur la liqueur B qui a été maintenue à la température ordinaire, on a eu 0^g,2595 de sulfate de baryum, soit 2^g,595 pour la totalité de l'essai, soit encore un rendement de 69,4 pour 100.

Cette différence de 1 pour 100 n'est pas assez saillante pour indiquer qu'il y ait avantage à chauffer. Ceci était d'ailleurs à prévoir puisque, déjà à froid, il y a réduction totale de l'oxyde de cuivre en oxydule. J'ajouterai même qu'une perte très légère, survenue pendant l'analyse de la liqueur provenant du tube B, tend à me faire considérer

comme étant un minimum la valeur trouvée pour le rendement correspondant à la réaction effectuée à froid.

A propos du précipité amarante formé à chaud dans les solutions des sels de cuivre en présence d'un excès de sulfite de sodium, j'ai énoncé précédemment (exp. 3) que ce précipité était un produit de décomposition du sulfite cuproso-alkalin et que je l'établirais ultérieurement. Je voulais montrer auparavant l'existence de ce sulfite double dans les solutions.

Il me suffira de quelques lignes pour le démontrer en terminant, car il ne s'agit que de confirmer, par des observations nouvelles, il est vrai, les faits énoncés par Chevreul, il y a un siècle, et les observations faites en 1851 par Rogojski sur le sulfite cuproso-ammonique maintenu dans l'eau bouillante. Le sel cuproso-sodique se décompose lui aussi par l'eau bouillante en prenant une teinte rougeâtre de plus en plus foncée et l'on peut de diverses manières établir cette décomposition.

EXPÉRIENCE 15. — Si l'on prépare une solution de 3^g de sel de cuivre et de 10^g de sulfite sodique dans 70^{cm³} d'eau, qu'on laisse s'y produire la cristallisation en l'abandonnant pendant quelques jours dans un vase bien fermé et qu'après avoir décanté la partie liquide, on la chauffe en vase scellé, celle-ci ne donne aucun dépôt, même après 3 heures à 100°. Redissout-on, au contraire, les cristaux dans les eaux mères en chauffant légèrement et en agitant, dès qu'on porte la masse à 100°, on a rapidement un dépôt amarante.

EXPÉRIENCE 16. — Une solution de sel de cuivre et du sulfite alcalin est abandonnée à elle-même en tube scellé. Si, après le dépôt des cristaux, on porte le tout pendant quelque temps à 100° sans remuer et en ayant soin de ne

pas redissoudre préalablement les cristaux, on constate que les cristaux, restés au fond du tube après la chauffe, sont mélangés avec une poudre rouge et que si, après refroidissement complet, on agite le tube, les cristaux se redissolvent. C'est la preuve que l'état primitif de saturation du liquide en sel cuproso-sodique n'existe plus et qu'il y a eu de ce sel détruit par la chaleur avec formation du sel amarante.

Prenons par exemple une solution de 4^g de sulfate de cuivre et de 16^g de sulfite alcalin formant un volume total de 100^{cm}³. Si, après repos de 48 heures, on porte le tout, liquide et cristaux, pendant 2 heures, au bain-marie bouillant, et qu'après refroidissement on agite, au lieu du mélange primitif de cristaux incolores et d'une poudre rouge, il ne reste finalement que cette dernière.

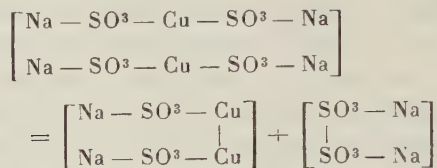
La décomposition du sulfite double cuproso-sodique est rarement complète, car le sulfite alcalin lui donne de la stabilité; et, soit qu'on ait employé un excès de ce dernier sel, soit qu'on en régénère une partie par le fait de la décomposition du sulfite double sous l'action de la chaleur, il est certain que les dernières portions de ce sulfite double résistent davantage à l'action de la chaleur. C'est ce que prouve l'expérience 15.

En résumé, lors de la réduction des solutions des sels de cuivre par les sulfites alcalins pris en excès, il y a formation d'acide hyposulfurique ou dithionique, et le phénomène est analogue à celui que j'ai observé déjà pour les sels d'argent. Seulement, pour les sels de cuivre, la réaction a lieu déjà à la température ordinaire et même assez rapidement, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir la chaleur.

De plus, avec les sels de cuivre, le métal reste à l'état de combinaison saline sous forme de sulfite double, l'oxyde cuivrique étant seulement réduit à l'état d'oxyde cui-

vreux, alors que, pour les sels d'argent, la réaction s'opère avec mise en liberté du métal lui-même.

On aurait alors la réaction suivante



Sans doute, je n'ai pas constaté, avec les sels de cuivre, des rendements aussi élevés qu'avec les sels d'argent. Mais du moins, même avec les sels de cuivre, la réaction principale est encore, dans les conditions où je me suis placé, la formation de l'acide dithionique; puisque j'ai obtenu 70 pour 100 du rendement théorique.

RECHERCHES SUR LE MODE DE DÉCOMPOSITION DU SULFITE DE CUIVRE.

Après avoir étudié (*C. R. Acad. Sc.*, t. CLIV, p. 434 et 701) l'action d'un excès de sulfite alcalin sur les sels de cuivre, il m'a paru intéressant de contrôler si le sulfite cuprique, seul et en dehors de la présence de tout sulfite alcalin, pouvait également, par sa décomposition, se transformer en dithionate, ainsi que je l'ai déjà observé pour le sulfite d'argent (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. XX, p. 5).

Le sulfite de cuivre peut être préparé soit par mélange de solutions équimoléculaires d'un sel *neutre* de cuivre et d'un sulfite alcalin, soit encore en traitant un poids connu d'oxyde de cuivre mis en digestion dans l'eau, par la quantité théorique de gaz sulfureux, nécessaire pour former le sel neutre; car, à la différence du sulfite neutre d'argent, le sulfite neutre de cuivre est soluble dans un excès de gaz sulfureux.

Ce dernier procédé n'est pas irréalisable, surtout si l'on emploie de l'oxyde précipité à froid de l'un de ses sels ⁽¹⁾.

Mais la première méthode est plus simple, surtout si l'on a soin de déterminer préalablement le teneur du sulfite en sulfate, la seule impureté de quelque importance que contienne le sulfite de sodium commercial, et de s'assurer que cette teneur ne dépasse pas un certain quantum. Cette teneur était de 2,6 pour 100 dans le sel que j'employais.

1^o Ma première détermination a été faite avec 5^g de sulfate de cuivre cristallisé, dont le poids moléculaire est 249,6, dissous dans 80^{cm³} d'eau. J'ai fait couler dans cette dissolution, sous forme d'un filet mince et par un entonnoir à douille effilée, la dissolution de 5^g de sulfite

(1) D'après le Mémoire de Chevreul (*Ann. de Chim.*, t. LXXXIII, 1812, p. 181), le gaz sulfureux purifié de vapeurs d'acide sulfurique par lavage dans une solution de sulfite alcalin, amené dans de l'eau contenant de l'oxyde de cuivre, donnait un liquide d'abord bleuâtre, puis vert. Une portion de l'oxyde fut dissoute et celle qui ne le fut pas devint rouge. La liqueur verte, qui contenait un fort excès de gaz sulfureux, donna par la chaleur une pellicule jaune rougeâtre de sulfite très divisé et la couleur verte de la liqueur se fonçant, passa au jaunâtre; il y eut alors un fort dépôt de sulfite d'un beau rouge.

Il est vraisemblable que la nature, et par suite le mode de préparation de l'oxyde de cuivre employé, a son importance, car, en le préparant à froid par précipitation de l'un de ses sels, on a un oxyde qui, traité, selon les indications de Chevreul, par un courant de gaz sulfureux en présence d'eau, se dissout entièrement sans résidu et presque instantanément, au point que j'ai été surpris par la rapidité de l'action.

C'est du moins ce qui a lieu avec de l'oxyde préparé en versant une solution de 10^g de sulfate de cuivre cristallisé dans un grand excès de lessive de soude concentrée, décantant, lavant jusqu'à neutralité, puis essorant pour retraiter une deuxième fois de façon identique l'oxyde lui-même, dans le but de lui enlever toute trace d'acide sulfurique.

La dissolution de cet oxyde dans le gaz sulfureux constituait un liquide bleu renfermant un excès de gaz sulfureux et qui, abandonné à lui-même à la température ordinaire, a gardé sa couleur, sans donner naissance à aucun précipité, même après 8 jours.

de sodium cristallisé, de poids moléculaire 252, dans 120^{cm}³ d'eau. En agitant constamment le flacon contenant la liqueur cuivrique, il est aisé d'éviter tout excès de sulfite alcalin en un point du mélange pendant l'opération. D'ailleurs le sulfite double, s'il venait à se former, serait de suite redécomposé au moment où il viendrait au contact du sel de cuivre en excédent (1). Le mélange achevé, le flacon, qui a été choisi de capacité convenable pour que le volume d'air restant soit négligeable, est alors fermé, agité vigoureusement et abandonné à lui-même à la température ordinaire.

Le précipité floconneux, vert jaunâtre, primitivement formé, se modifie peu à peu, en prenant d'abord une teinte jaune rougeâtre, puis rouge un peu jaune. Il perd après 24 heures son aspect colloïdal; au bout de 2 jours, il est devenu grenu et a pris une teinte rouge brique et enfin, au bout de 3 jours, il a son aspect définitif, c'est-à-dire celui d'une poudre rouge amarante, tandis que les eaux mères sont colorées en bleu légèrement verdâtre.

En ouvrant le flacon le cinquième jour, on perçoit nettement l'odeur du gaz sulfureux. On filtre, on lave d'abord à l'eau, puis à l'alcool le précipité rouge qui est ensuite essoré, séché un peu à l'air et conservé en tube fermé.

Quant au liquide, suivant le procédé employé dans toutes mes recherches précédentes, il a été d'abord additionné d'un excès de chlorure de baryum (11^g), puis d'une lessive concentrée de soude, versée goutte à goutte jusqu'à alcalinité légère pour séparer tout le cuivre resté en solution. Le précipité filtré, lavé et la liqueur ramenée à un volume donné, il m'a été facile, après y avoir reconnu la présence de l'acide dithionique, d'y doser cet acide sur

(1) Le sulfite alcalin ayant un poids moléculaire légèrement supérieur à celui du sulfate de cuivre et retenant un peu de sulfate alcalin, en prenant des poids égaux de ces deux sels, on est sûr de ne pas employer un excès de sulfite.

une portion aliquote du liquide, par le procédé d'oxydation que j'ai fait connaître et qui m'a fourni, cette fois, 0^g,244 de sulfate de baryum pour la totalité de l'essai.

Or, si la transformation du sulfite de cuivre en dithionate eût été totale, le poids de sulfate de baryum, calculé d'après le poids de sulfite alcalin ajouté réellement (c'est-à-dire en tenant compte du sulfate contenu), eût été de 4^g,51. Le rendement en acide dithionique serait donc de 5,41 pour 100.

Par conséquent, pour le sulfite de cuivre, en dehors bien entendu de tout excès de sulfite alcalin, la réaction principale, suivant laquelle la réduction s'effectue, est tout autre que celle qui se produit avec le sulfite double alcalin de cuivre.

En employant le chlorure de cuivre au lieu du sulfate, je n'ai pas eu un meilleur rendement. L'état d'hydratation de ce sel étant assez variable, on commence par en établir la teneur en chlorure, en transformant un poids déterminé de ce sel en sulfate de cuivre anhydre que l'on pèse. On prend alors 3^g,290 de ce chlorure correspondant exactement à 5^g de sulfate de cuivre cristallisé et l'on procède comme on l'a fait tout à l'heure pour la préparation du sulfite cuprique. Le précipité, vert à l'origine, vire au jaune et se transforme même assez rapidement, mais pour être remplacé par un précipité blanc et dense de chlorure cuivreux qui va en augmentant et se substitue dans ce cas au produit amarante observé précédemment.

Quant au dosage de l'acide dithionique, il a été effectué sur une portion du liquide, après toutes les épurations nécessaires et connues, et il n'a donné, pour la totalité de l'essai, que 0^g,2696 de sulfate de baryum, ce qui correspond à un rendement de 5,98 pour 100.

Ici encore, par conséquent, la formation d'acide dithionique n'est qu'une action secondaire, fait en complet accord avec la forte proportion d'acide sulfureux trouvé dans la liqueur à la fin de la réaction.

L'emploi du chlorure de cuivre permet en outre de reconnaître facilement la formation d'une quantité importante d'acide sulfurique dont la proportion croît avec le temps pendant le cours de la réaction.

Voici comment on peut s'en assurer : reproduisons, dans une expérience spéciale, le même mélange en solution dans l'eau de 3^g,920 de chlorure de cuivre et de 5^g de sulfite de sodium, ce dernier sel ne renfermant que 2,6 pour 100 de sulfate; soit, pour 5^g, un poids correspondant à 0^g,120 de sulfate de baryum.

Le mélange effectué et ramené à 200^{cm}³, prélevons 50^{cm}³ du liquide un quart d'heure après et à nouveau 30 heures plus tard. Les poids de sulfate de baryum trouvés et rapportés à la totalité de l'essai sont de 0^g,8492 et 2^g,2528.

Pour effectuer ces dosages, on fait tomber les 50^{cm}³ de liquide dans un petit ballon à long col renfermant déjà 30^{cm}³ d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, on déplace en 2 heures la totalité du gaz sulfureux au moyen d'un courant de gaz carbonique, sans que l'acide dithionique soit décomposé (*voir* les expériences 20 et suivantes de mon Mémoire sur le sulfite d'argent) ⁽¹⁾. Le gaz sulfureux chassé, on neutralise l'excès d'acide par de l'ammoniaque, on acidifie légèrement la liqueur (0,7 pour 100) et l'on précipite à chaud par le chlorure de baryum.

Il n'est pas jusqu'à la composition du produit amarante qui se dépose, lorsqu'on emploie des sels de cuivre autres que les sels halogénés, qui n'explique la faible quantité d'acide dithionique formé; car ce produit renferme de fortes proportions d'oxyde cuivrique et l'on sait qu'en l'espèce la formation d'acide dithionique est la conséquence de la réduction de cet oxyde.

Ce composé amarante, quand on le traite à tiède par

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 8^e série, t. XX, p. 40.

de l'acide sulfurique, dégage de l'acide sulfureux, et il reste un résidu de cuivre en même temps qu'une partie du métal se dissout. C'est là un caractère de ce produit. Un autre est qu'il se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré et, tandis qu'il se dépose du chlorure cuivreux, si l'on étend d'eau la solution, la liqueur claire diluée ne donne sensiblement rien par le chlorure de baryum. Enfin, traité par l'ammoniaque, ce composé amarante s'y dissout en donnant de suite une liqueur bleue, et il est manifeste, si l'on a employé peu de matière, que la coloration gagne peu à peu en intensité. Le composé est donc bien un sulfite cuproso-cuprique.

Pour en déterminer la composition exacte, 0^g,7778 de ce sel, mis en suspension dans un peu d'eau, ont été traités à l'ébullition par un léger excès d'acide sulfurique additionné d'eau. Le cuivre métallique qui s'est séparé a été filtré, lavé, grillé avec son filtre dans un creuset taré, puis transformé en sulfate dont le poids a été trouvé de 0^g,2132. La solution a fourni un précipité de sulfure de cuivre qui, transformé de même en sulfate, a donné 0^g,7479 de sel. Or ce sel renferme la moitié du cuivre qui était à l'état d'oxydure. Par conséquent les poids de sulfate de cuivre correspondant aux proportions de cuivre oxydulé et oxydé sont respectivement :

Pour le cuivre oxydulé..... $0,2132 \times 2 = 0,4264$

Pour le cuivre oxydé $0,7479 - 0,2132 \times 2 = 0,5347$

Ces deux nombres sont dans le rapport 1,254; par suite les deux oxydes sont dans le rapport de 5 CuO pour 2 Cu²O.

Pour avoir ensuite la proportion d'acide sulfureux, 0^g,3274 du composé amarante ont été mis en solution ammoniacale, oxydés par le perhydrol dilué et légèrement acidifiés, après qu'on en a eu chassé l'excès d'eau oxygénée. On a obtenu alors un poids de sulfate de baryum égal à 0^g,3592. Dès lors, il est facile de calculer que le

poids du composé soumis à la première analyse (soit 0^g,7778) renfermait 0^g,2574 de SO².

Le composé amarante a donc la composition suivante :

Cu ² O.....	0,1913
Cu O.....	0,2667
SO ²	0,2574
H ² O par différence.....	<u>0,0624</u>
Total.....	0,7778

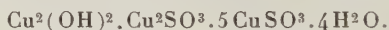
D'où la formule

Cu ² O..	191,3 :	143,2 = 1,34		1
Cu O...	266,7 :	79,6 = 3,35	3,35 :	1,34 = 2,5
SO ² ...	257,4 :	64 = 4,05	4,05 :	1,34 = 3
H ² O...	62,4 :	18 = 3,46	3,46 :	1,34 = 2,58

ou, en doublant,



Mais l'eau ayant été déterminée par différence, le facteur y relatif se trouve affecté, de ce fait, de la somme des erreurs d'analyse. La plus-value de 0,16 H²O correspond à un excédent de 1^{mg},5. On est donc bien fondé à admettre, pour le composé amarante, la formule



L'action de la chaleur sur le sulfite cuivrique paraît favoriser la formation de l'acide dithionique, dont la proportion atteint alors 8,71 pour 100 du rendement théorique. En tout cas, la réaction se trouve accélérée.

L'expérience a été faite en répétant l'opération initiale avec 5^g de sulfate de cuivre et autant de sulfite de sodium dissous toujours dans 200^{cm}³. Seulement, au lieu d'abandonner à lui-même le flacon contenant le mélange, celui-ci a été aussitôt plongé dans un bain-marie et porté progressivement à 72°-75°. Par l'action de la chaleur, on voit alors le précipité floconneux disparaître assez rapidement pour donner place à un dépôt amarante possédant le même aspect, renfermant les mêmes éléments que celui obtenu à froid et donnant par l'action des acides un dégagement de gaz sulfureux. Ce composé

renferme à la fois de l'oxyde cuivrique et de l'oxyde cuivreux.

La liqueur surnageante renfermait une assez forte proportion de gaz sulfureux; elle a donné à l'analyse la teneur en acide dithionique indiquée plus haut.

En résumé, dans la transformation du sulfite cuivrique en sel cuivreux, par autoréduction et en dehors de tout excès de sulfite alcalin, la production d'acide dithionique est minime. La réaction principale est la formation de sulfite cuivreux et d'acide sulfurique. Celui-ci, réagissant sur le sulfite cuivrique non encore transformé, donne du sulfate de cuivre et de l'acide sulfureux. Ce dernier provoque la redissolution d'une partie des sulfites. Il peut même réduire du sulfite cuivrique et la réaction se poursuit ainsi. Si l'on est parti du chlorure cuivrique, le sulfite cuivreux formé et dissous donne finalement du chlorure cuivreux. Si l'on est parti du sulfate de cuivre, on a finalement du sulfite cuproso-cuprique.

ACTION DU TRICHLORURE D'ARSENIC SUR LES BASES AROMATIQUES MONOALCOYLÉES ET SUR LES ÉTHERS DES PHÉNYLALCOYLGLYCINES ;

PAR M. KARL ÖCHSLIN.

(Laboratoire de Chimie thérapeutique, Institut Pasteur.)

I.

L'action du trichlorure d'arsenic sur les diméthyl- et diéthylanilines a été étudiée par Michaelis et Rabinerson (1). En chauffant au bain-marie pendant plusieurs

(1) *Ann. de Liebig*, t. CCLXX, p. 141.

heures le trichlorure d'arsenic avec la diméthylaniline en proportions moléculaires, ils ont obtenu la diméthylaminophényldichlorarsine mélangée avec très peu d'hexaméthyltriaminotriphénylarsine.

Le premier de ces corps se transforme en oxyde par les alcalis. Il peut être oxydé en solution aqueuse par l'oxyde de mercure ⁽¹⁾ ou en solution alcaline par l'eau oxygénée ⁽²⁾ en donnant l'acide diméthylaminophénylarsinique.

Un certain nombre de dérivés arsenicaux analogues, par exemple l'oxyde de 4-diméthylamino-2-bromophénylarsine, l'oxyde de 4-diméthylaminonaphtylarsine, etc., ont été décrits par Mroczkowski ⁽³⁾.

J'ai appliqué la réaction de Michaelis, dans des conditions un peu différentes, aux bases aromatiques monoalcoylées dans lesquelles le substituant est CH^3 , C^2H^5 , ..., $\text{CH}^2\text{CO}^2\text{R}$ et aux éthers des phényl alcoyl- et tolyl alcoylglycines, etc. Tandis que cette réaction ne semble donner avec la diméthylaniline que les dérivés monophénylés et triphénylés, j'ai pu isoler, parmi les nouveaux corps, les dérivés secondaires, par exemple l'acide diphénylméthylglycinarsinique.

Le trichlorure d'arsenic n'agit pas aussi facilement sur les éthers phényl alcoylglycocoliques, car, en suivant les indications de Michaelis et Rabinerson, je n'ai pas pu préparer en quantité appréciable les nouveaux produits décrits dans cette Note. Pour provoquer la réaction il faut atteindre la température de 110° - 120° , mais les rendements restent faibles. Entre 125° et 130° il se forme un mélange contenant le dérivé monophénylé avec beaucoup de dérivé diphénylé.

J'ai remarqué qu'une addition de pyridine bien sèche favorise la réaction de manière à donner des résultats

⁽¹⁾ MICHAELIS, *Liebigs Annalen*, t. CCCXX, p. 295.

⁽²⁾ MICHAELIS, *Berichte der deutsch. ch. Gesell.*, t. XL, p. 1514.

⁽³⁾ *Diss. Rostock*, 1910.

très satisfaisants, non seulement avec les glycinates, mais aussi avec les bases monoalcoylées.

La pyridine peut agir de deux manières :

D'après la première, il se ferait d'abord une combinaison moléculaire de l'éther avec le trichlorure d'arsenic, combinaison pouvant perdre de l'acide chlorhydrique dont la pyridine faciliterait le départ. Comme la réaction se fait, quoique moins facilement, sans pyridine, cette interprétation n'a rien d'in vraisemblable. D'après la deuxième manière, la pyridine jouerait le même rôle que dans les acidylations pour lesquelles on suppose la formation de produits d'addition ; c'est à ces produits qu'on attribue une activité plus grande qu'au chlorure d'acide seul. On connaît en outre de nombreux composés moléculaires entre la pyridine et des chlorures de métaux tels que les chlorures de calcium, de silicium, de mercure, etc. Cette interprétation est rendue encore plus probable par le fait que le trichlorure d'arsenic, mélangé avec l'éther méthylphénylglycinique, ne provoque qu'une élévation peu importante de la température, tandis que le mélange de trichlorure d'arsenic et de pyridine s'échauffe fortement, ce qui indique une réaction qui ne peut être qu'une addition, des produits de substitution de la pyridine ne pouvant se former dans ces conditions.

Les nouveaux éthers sont très stables et ils peuvent être nitrés, réduits, etc. Ils sont presque insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau chaude ; insolubles dans l'éther, le benzène, le chloroforme ; facilement solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique chaud. Ils fondent sans décomposition, mais paraissent sous certaines influences se transformer en de nouvelles substances pouvant être les bétaines correspondantes, suivant un mécanisme indiqué par Willstætter ⁽¹⁾. Ils sont facilement saponifiables et donnent les acides correspondants.

(1) *Berichte*, t. XXXVII, p. 401.

Parmi les éthers phényl alcoylglyciniques, seul, jusqu'à ces derniers temps, le phénylméthylglycinate de méthyle était connu. Willstätter l'avait préparé en partant de la phénylbétaïne ⁽¹⁾. Silberstein ⁽²⁾ a indiqué sa formation par l'action du chloracétate d'éthyle sur la diméthylaniline, mais, il n'a isolé ni l'éther ni l'acide libre. Tout récemment, Thorpe et Wood ⁽³⁾ ont communiqué l'action du bromacétate d'éthyle sur la diméthylaniline et sur la diéthylaniline et ont préparé le phénylméthylglycinate d'éthyle et le phényléthylglycinate d'éthyle, que j'avais aussi préparé avant de connaître leur travail ⁽⁴⁾. J'avais également constaté que le bromoacétate d'éthyle agit plus vite sur les bases dialcoylées que le chloroacétate d'éthyle; l'acide chloroacétique, plus accessible, doit être préféré dans la préparation de ces glycines s'il est employé sous forme d'éther propylique et surtout d'éther amylique : les points d'ébullition plus élevés de ces éthers permettent de chauffer à une température à laquelle la réaction se fait en quelques heures. Silberstein pensait que le phénylméthylglycinate d'éthyle se décompose par la distillation en dégageant de l'acide carbonique. On observe en effet quelquefois le dégagement de gaz carbonique quand on se place dans les conditions où s'est placé Silberstein, surtout quand on abandonne le mélange pendant quelque temps à lui-même, ou, vers la fin de la réaction, quand la température est élevée. Ce dégagement est peu important et ne provient pas de la réaction principale : les phényl alcoylglycinates distillant sans décomposition, même à la pression ordinaire.

⁽¹⁾ *Berichte der d. ch. Gesell.*, t. XXXVII, p. 401.

⁽²⁾ *Berichte der d. ch. Gesell.*, t. XVII, p. 2660.

⁽³⁾ *Chem. Society*, 1913, p. 1606.

⁽⁴⁾ *Ch. Zeitung*, t. XXXVII, p. 1601.

II.

Phénylméthylglycinate de propyle

Cet éther est obtenu en chauffant entre 150° et 225°, 40^g de diméthylaniline avec 44^g de chloracétate de propyle. Si on laisse la température monter à 230° on observe un dégagement d'acide carbonique dû à la décomposition d'un produit secondaire qui se forme en même temps. Par la distillation sous pression réduite on obtient 57^g du phénylméthylglycinate de propyle bouillant à 175° sous 24^{mm}.

Analyse. — 0^g,2834 de substance donnent 0^g,7215 de CO² et 0^g,2081 de H²O.

	Trouvé.	Calculé.
C pour 100.....	69,44	69,57
H » 	8,09	8,21

Phénylméthylglycinate d'amyle. — Cet éther est préparé comme le précédent. La distillation fractionnée dans le vide donne, en partant de 36^g de diméthylaniline, 60^g d'une huile jaunâtre bouillant sans décomposition à 179°-181° sous 17^{mm} et à 300°-302° à la pression ordinaire.

Analyse. — 0^g,2394 de substance donnent 0^g,6217 de CO² et 0^g,1908 de H²O.

	Trouvé.	Calculé.
C pour 100.....	71,05	71,49
H » 	8,92	8,93

Le résidu de cette distillation, chauffé à 230°-234°, semble subir une décomposition qui se manifeste par un dégagement de gaz carbonique. Le même phénomène se remarque du reste, comme je l'ai fait observer, quand on chauffe à la même température le mélange des matières premières qui servent à la préparation de l'éther amylique.

Quand la décomposition est terminée le résidu peut être distillé sous 17^{mm}. Une partie bout à 234°-237°, une deuxième à 300°-305°. Je poursuis l'étude de ces produits accessoires de la réaction.

Phényléthylglycinate d'amyle. — Le dégagement du chlorure d'éthyle par l'action de l'éther chloroacétique sur la diéthylaniline ne se fait que très lentement avec l'éther éthylique, facilement avec l'éther amylique dont le point d'ébullition permet de chauffer le mélange à 240°. L'éther bout à 187° sous 18^{mm}.

Analyse. — 0^g,2631 de substance donnent 0^g,6952 de CO² et 0^g,2173 de H²O.

	Trouvé.	Calculé.
C pour 100	72,06	72,29
H » 	9,18	9,24

Phénylamylglycinate d'amyle. — En chauffant 100^g d'amylaniline (2^{mol}) avec 50^g de chloracétate d'amyle (1^{mol}) pendant 1 heure à 175° environ, puis en traitant le produit de la réaction par une solution de carbonate de soude et en fractionnant enfin la couche huileuse séchée sur du carbonate de potasse, on obtient 75^g d'éther amylique bouillant à 215°-216° sous 20^{mm}.

Analyse. — 0^g,2934 de substance donnent 0^g,7955 de CO² et 0^g,2614 de H²O.

	Trouvé.	Calculé.
C pour 100	73,95	74,22
H » 	9,90	9,96

Acide phénylméthylglycinique. — On obtient cet acide en saponifiant à chaud un de ses éthers par l'acide chlorhydrique fumant. Le chlorhydrate de l'acide se précipite à l'état solide. Ce chlorhydrate, débarrassé de l'excès d'acide chlorhydrique, est dissocié par l'eau, et de sa solution aqueuse on peut extraire l'acide libre par l'éther. La solution éthérée, séchée sur du chlorure de calcium, laisse déposer en s'évaporant une masse bien cristallisée

qui fond entre 95° et 100° . L'acide phénylméthylglycinique est assez soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther humide, beaucoup moins dans l'éther sec. Il se décompose lentement à la température ordinaire en acide carbonique et diméthylaniline.

Éthers o-tolylméthylglyciniques. — Pour déterminer si une substitution en ortho par rapport au groupe diméthylaminé exerce une influence sur la réaction en question, j'ai choisi l'orthonitrodiméthylaniline et la diméthyl-orthotoluidine. On chauffe 5^g d'orthonitrodiméthylaniline avec 5^g de bromoacétate d'éthyle à 210° . Quoique le liquide fût porté à une vive ébullition, on n'observa pas d'émission appréciable de gaz. Abandonné pendant 20 heures et chauffé de nouveau, le mélange dégage un gaz contenant beaucoup d'acide carbonique. Dans l'action d'un éther halogéné sur un dérivé de la diméthylaniline, c'est le seul cas dans lequel j'ai pu observer un départ d'acide carbonique comme première phase de la réaction. Il est évident que les deux produits agissent, quoique très lentement, l'un sur l'autre.

O-tolylméthylglycinate d'éthyle. — En employant la diméthyltoluidine et le bromoacétate d'éthyle, la réaction se fait à 180° , température que l'on maintient pendant 10 heures. L'éther bout à 146° - 150° , sous 16^{mm} .

Analyse. — $0^g,4027$ de substance donnent $1^g,0304$ de CO^2 et $0^g,3018$ de H^2O .

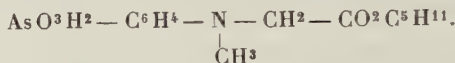
	Trouvé.	Calculé.
C pour 100.....	69,78	69,56
H » 	8,32	8,21

O-tolylméthylglycinate d'amyle. — Cet éther est préparé avec le chloracétate d'amyle à la température de 200° - 225° . Il bout à 180° - 182° sous 17^{mm} et à 298° à la pression ordinaire.

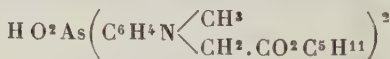
Analyse. — $0^g,2778$ de substance donnent $0^g,7319$ de CO^2 et $0^g,2300$ de H^2O .

	Trouvé.	Calculé.
C pour 100.....	71,89	72,29
H » 	9,20	9,23

III.

Éther amylique de l'acide phénylméthylglycinarsinique

On chauffe lentement au bain de sel un mélange de 150^g de trichlorure d'arsenic avec 200^g de phénylméthylglycinate d'amylo additionné de 70^g de pyridine bien sèche. On maintient la température à 108° en agitant constamment pendant 2 heures et demie. Dès que la température a atteint 100°, une cristallisation abondante de chlorhydrate de pyridine se produit, qui augmente lentement. La température à l'intérieur du ballon monte à 112° environ et tombe peu à peu, au fur et à mesure que la réaction se ralentit. On verse le produit encore chaud sur la glace avant que la masse ne soit devenue solide. On lave à l'eau pour enlever le chlorhydrate de pyridine et décomposer le chlorure d'arsenic qui n'a pas réagi. On dissout la couche huileuse dans l'éther. En agitant la solution étherée avec du carbonate de soude, l'éther amylique de l'oxyde de phénylméthylglycinarsine, qui est insoluble à la fois dans le carbonate de soude et dans l'éther, se sépare cristallisé. Il est préférable toutefois d'oxyder en même temps avec 400^{cm}³-500^{cm}³ d'eau oxygénée. Outre l'éther de l'acide phénylméthylglycinarsinique il se fait l'éther de l'acide diphénylméthylglycinarsinique. Ces deux



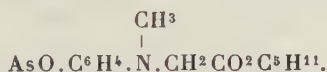
éthers restent en solution dans le carbonate de soude sans être saponifiés et en sont précipités par l'acide chlorhydrique (après décoloration au noir animal) en une huile

épaisse qui cristallise après quelques minutes (100°-130°). Quelquefois, si la quantité de l'éther diphénylméthylglycinarsinique n'est pas très grande, le précipité est immédiatement cristallin. On peut séparer les deux éthers par un traitement à l'acide acétique chaud à 40 pour 100 qui dissout très peu du diéther et abandonne par refroidissement le monoéther en beaux cristaux. La séparation peut être également effectuée en dissolvant le mélange des deux éthers dans 100^{cm³} d'alcool; à cette solution on ajoute 500^{cm³} d'éther qui précipite l'éther de l'acide phénylméthylglycinarsinique sous la forme d'une poudre cristalline blanche. Recristallisé dans l'eau ou l'alcool étendu il se sépare en aiguilles feutrées, groupées en faisceaux, fondant à 118°.

Analyse. — 0^g, 2759 de substance donnent 0^g, 4769 de CO² et 0^g, 1531 de H²O.

	Trouvé.	Calculé.
C pour 100.....	46,71	46,78
H - »	6,20	6,12

Éther amylique de l'oxyde de phénylméthylglycinarsine



Quand on agite le produit de la réaction entre le trichlorure d'arsenic, la pyridine et le phénylméthylglycinate d'amyle avec de l'eau et de l'éther, en neutralisant en partie par du carbonate de soude, il se forme peu à peu, dans la couche éthérée, une masse cristalline constituée par l'oxyde, qui est essorée et lavée à l'éther. Cet oxyde est insoluble dans l'eau, le carbonate de soude et les acides étendus; très soluble dans l'alcool, soluble dans la soude en excès par laquelle il est en même temps saponifié. Recristallisé dans l'acétone, il fond à 133°-134°.

Analyse. — 0^g, 2724 de substance donnent 0^g, 5139 de CO² et 0^g, 1585 de H²O.

	Trouvé.	Calculé.
C pour 100	61,44	51,69
H » 	6,46	6,15

Préparés par la même méthode, l'*éther éthylique* de l'acide phénylméthylglycinarsinique fond à 169°; l'*éther propylique*, à 154°; l'*éther amylique* de l'acide orthotolylméthylglycinarsinique, à 107°.

L'*orthonitrodiméthylaniline* ne se combine pas avec le trichlorure d'arsenic.

Acide phénylméthylglycinarsinique. — On obtient cet acide en belles paillettes en saponifiant l'un des éthers correspondants par la soude vers 60°, puis en acidifiant la solution par l'acide acétique ou chlorhydrique. L'acide est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude, soluble dans les alcalis et l'acide chlorhydrique suffisamment concentré. Il se décompose sans fondre vers 180°.

Analyse. — 0^g,2192 de substance donnent 0^g,2990 de CO² et 0^g,0834 de H²O.

	Trouvé.	Calculé.
C pour 100	37,20	37,37
H » 	4,25	4,15

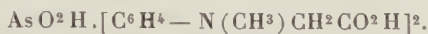
Arsénophénylméthylglycine



On chauffe pendant 3 heures, à 50°-55°, 30^g de l'acide précédent dissous dans 200^{cm³} de soude normale avec 300^g d'hydrosulfite de soude et 1200^{cm³} d'eau. L'addition de 80^{cm³} d'acide acétique précipite le produit de réduction qui, lavé avec de l'eau légèrement acidulée par de l'acide acétique, avec de l'alcool et de l'éther et séché, est constitué par une poudre jaune assez stable, même à l'air, très soluble dans la soude et les carbonates alcalins. De sa solution alcaline l'alcool précipite le sel alcalin sous la forme d'une poudre jaune clair. Ce sel se distingue de l'arsénophénylglycine par sa stabilité. Même exposé à

l'air il garde sa couleur jaune clair et reste parfaitement soluble dans l'eau en donnant une solution jaune d'or.

Acide diphénylméthylglycinarsinique



L'éther amylique de cet acide, qui se forme en quantité plus ou moins grande selon la température, dans la préparation de l'éther amylique de l'acide phénylméthylglycinarsinique, est séparé de celui-ci par une addition d'éther à la solution alcoolique du mélange ; il reste dans les eaux mères. Il est saponifié par un excès de soude à 15 pour 100 à la température de 60°. On précipite l'acide par un acide minéral, après décoloration de la solution alcaline par du noir animal et on le recristallise dans l'acide acétique. Il est peu soluble dans l'eau même à chaud et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Il se décompose à 180°-190° sans fondre.

Analyse. — 0^g,1877 de substance donnent 0^g,3393 de CO² et 0^g,0865 de H²O.

	Trouvé.	Calculé.
C pour 100.....	49,30	49,59
H » 	5,12	4,82

Acide phényléthylglycinarsinique. — Cet acide est obtenu en saponifiant ses éthers. Il se décompose vers 178°.

Analyse. — 0^g,2730 de substance donnent 0^g,3954 de CO² et 0^g,1167 de H²O.

	Trouvé.	Calculé.
C pour 100.....	39,49	39,60
H » 	4,75	4,62

Acide phénylamylglycinarsinique. — Cet acide est préparé comme les précédents, en partant de l'un de ses éthers. Il se décompose vers 180°. Il est moins soluble dans l'eau chaude que ses homologues inférieurs auxquels il ressemble du reste par ses autres propriétés.

Analyse. — 0^g, 2180 de substance donnent 0^g, 3640 de CO² et 0^g, 1181 de H²O.

	Trouvé.	Calculé.
C pour 100.....	45,54	45,22
H » 	6,02	5,79

Les arsénoéthyl- et arsénoamylphénylglycines se préparent comme le dérivé méthylé et montrent la même stabilité vis-à-vis de l'air.

IV.

La méthode indiquée ci-dessus peut aussi être appliquée à des anilines monoalcoylées, telles que la méthyl-, l'éthyl-, l'amylaniline, les éthers de la phénylglycine, etc. et conduit à des mélanges contenant surtout les acides alcoylaminophénylarsiniques et une petite quantité des acides dialcoylaminodiphénylarsiniques. On enlève ces derniers en précipitant la solution des sels sodiques par l'alcool ou, dans le cas des éthers de l'acide phénylglycinarsinique, en faisant cristalliser le mélange dans l'éther acétique. Le produit qui se précipite est exempt d'acide arsinique secondaire.

En ajoutant le trichlorure d'arsenic (1^{mol}) à un mélange d'une monoalcoylaniline (1^{mol}) avec de la pyridine sèche, le tout se prend en masse qui se liquéfie peu à peu quand on la chauffe à 108°-110° pendant 2 à 3 heures. Pour isoler les produits de la réaction il est préférable, au point de vue du rendement, de les oxyder comme nous l'avons indiqué pour l'acide phénylméthylglycinarsinique et de les séparer ensuite.

L'acide méthylaminophénylarsinique a été déjà préparé par Mrocskowski (*loc. cit.*). L'acide éthylaminophénylarsinique, qui se décompose vers 190°, et l'acide amylaminophénylarsinique, qui se décompose vers 182°, sont analogues dans leurs propriétés à l'acide monométhylé.

Pour l'acide phénylglycinarsinique, on ne connaissait jusqu'ici que deux méthodes de préparation qui, toutes

deux, mettaient en œuvre l'acide paraminophénylar-sinique. Notre méthode permet de préparer directement ses éthers en combinant les éthers phénylglyciniques avec le trichlorure d'arsenic en présence de pyridine. L'acide que l'on obtient par la saponification de ces éthers est en tout identique à celui que l'on obtient par les autres méthodes ⁽¹⁾.

M. Laveran, qui a bien voulu se charger de l'étude thérapeutique de quelques-unes de ces substances et à qui j'exprime ici ma gratitude, m'a remis la note suivante relative à l'action de l'arsénométhylphénylglycine sur les trypanosomes :

La dose de 2^{mg} est mortelle pour une souris de 20^g; la dose de 1^{mg},5 a souvent des effets toxiques. Une souris de 20^g supporte bien une dose de 1^{mg}, qui est active sur les trypanosomes et qui peut être répétée au bout de quelques jours. Une souris de 19^g, infectée de *Surra*, a guéri après avoir reçu trois doses d'arsénométhylphénylglycine de 1^{mg} chaque à quelques jours d'intervalle.

Une souris de 22^g infectée avec le trypanosome *Rhodesiense*, plus virulent pour la souris que le tryp. *Gambiense*, a guéri après avoir reçu deux doses d'arsénométhylphénylglycine de 1^{mg} chaque. Une souris de 24^g, infectée de tryp. *Rhodesiense*, a guéri après avoir reçu une seule dose de 1^{mg},40 d'arsénométhylphénylglycine. Deux souris de 20^g, infectées avec le tryp. *Rhodesiense*, ont guéri après avoir reçu chacune une seule dose de 1^{mg} d'arsénométhylglycine.

Il résulte de ces expériences que l'arsénophénylméthylglycine a une activité remarquable dans les infections des souris dues au tryp. *Evansii* et au tryp. *Rhodesiense*. Le médicament est bien supporté en injections hypodermiques par les souris et les cobayes.

(1) *C. Blatt.*, t. I, 1909, p. 234.

DÉRIVÉS DE LA PHÉNYLISOXAZOLONE;

PAR M. A. MEYER.

INTRODUCTION.

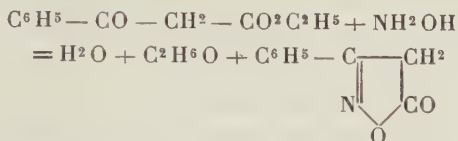
L. Knorr, étudiant l'action des hydrazines aromatiques sur les β -dicétones et les éthers β -cétoniques, a découvert, en 1883, une série nouvelle de composés azotés, dérivant d'un noyau hétérocyclique, le *pyrazol*. La phénylhydrazine et l'éther acétylacétique, en particulier, conduisent à la phénylméthylpyrazolone, dont les propriétés réactionnelles, très marquées, se prêtent à de multiples transformations. Aussi, ce groupe de substances a-t-il été l'objet de très nombreuses recherches. La préparation industrielle de la phényldiméthylpyrazolone, universellement connue sous le nom d'*antipyrine*, a contribué, dans une large mesure, à l'accroissement de cette branche de la Chimie organique.

Nos connaissances concernant le groupe de l'*isoxazol* sont bien plus restreintes, les représentants de cette classe étant moins facilement abordables. Claisen et Lowmann en ont fait connaître les premiers l'existence. L'hydroxylamine réagit sur la benzoylacétone, comme la phénylhydrazine elle-même, en produisant un anhydride d'oxime, le *phénylméthylisoxazol* ⁽¹⁾.

Quelques années plus tard, en commun avec Zedel, Claisen étendit ses recherches à l'éther benzoylacétique. Cet éther β -cétonique fournit, avec l'hydroxylamine,

(¹) CLAISEN et LOWMANN, *D. ch. G.*, t. XXI, 1888, p. 1149.

la phénylisoxazolone (1)



Le mécanisme de la formation de ce corps est ainsi comparable à celui qui engendre les pyrazolones. Cette substance a conservé, comme l'éther β -cétonique dont elle dérive, la propriété de se combiner avec le diazobenzène et de donner un composé isonitrosé.

De son côté, et presque simultanément, Hantzsch, par le même procédé, préparait également la phénylisoxazolone (2). Reprenant un travail déjà ancien de Westenberger (3), il réussit à isoler la méthylisoxazolone : toutefois, l'action de l'hydroxylamine sur l'éther acétylacétique est beaucoup moins nette qu'avec l'éther benzoylacétique, et ne permet pas de compter sur une production régulière de méthylisoxazolone.

Depuis, d'autres modes d'obtention des isoxazolones ont été signalés. L'hydroxylamine donne avec le propionylpropionitrile, par exemple, un amido-isoxazol, lequel, par bromuration et réduction subséquente, se transforme en méthyléthylisoxazolone (4); une méthode peu différente a permis de préparer les méthyl- et phénylisoxazolone-imines (5).

Les éthers β -cétoniques- α -alcoylés donnent également lieu à la production d'isoxazolones. Selon Hantzsch et

(1) CLAISEN et ZEDEL, *D. ch. G.*, t. XXIV, 1891, p. 140.

(2) HANTZSCH, *Ibid.*, t. XXIV, 1891, p. 495.

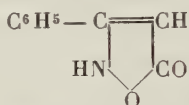
(3) WESTENBERGER, *Ibid.*, t. XVI, 1883, p. 2996.

(4) M. HANRIOT, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXII, 1891, p. 796; *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. V, 1891, p. 773; t. VI, 1891, p. 209.

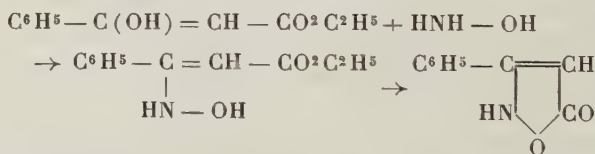
(5) BURNS, *J. pr. Ch.*, 2^e série, t. XLVII, 1893, p. 122.

Miolati ⁽¹⁾, cette faculté n'existerait pas pour les éthers monoalcoylbenzoylacétiques, mais cette opinion n'est pas exacte, comme l'a montré un travail récent de MM. Haller et Bauer ⁽²⁾.

Les propriétés des isoxazolones et de quelques-uns de leurs dérivés ont été étudiées par Uhlenhuth ⁽³⁾; en faisant agir l'iodure de méthyle sur le sel d'argent de la phénylisoxazolone, cet auteur obtint un éther méthylque, décomposable par la potasse, avec dégagement de méthylamine; cette expérience l'a conduit à proposer, pour la phénylisoxazolone, la formule tautomère



Cette même constitution a été préconisée, il y a quelques années, par MM. Ch. Moureu et Lazennec ⁽⁴⁾. L'éther β -éthoxy-cinnamique et l'amide phénylpropionique fournissant, sous l'influence de l'hydroxylamine, de la phénylisoxazolone, on peut admettre, par suite, que l'éther β -cétonique réagit, sous la forme énolique, de la manière suivante :



Rabe a observé, du reste, la production de deux dérivés

⁽¹⁾ HANTZSCH et MIOLATI, *D. ch. G.*, t. XXVI, 1893, p. 1689.

⁽²⁾ HALLER et BAUER, *C. R. Acad. Sc.*, t. CLII, 1911, p. 1446.

⁽³⁾ UHLENHUTH, *Annalen*, t. CCXCVI, 1897, p. 33.

⁽⁴⁾ Ch. MOUREU et LAZENNEC, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. I, 1907, p. 1079.

benzoylés de la phénylisoxazolone ⁽¹⁾; plus récemment, Oliveri-Mandalà et Coppola ⁽²⁾, en méthylant les isoxazolones à l'aide du diazométhane, ont isolé, dans ce traitement, deux éthers méthyliques, l'un de ces isomères possédant le groupe méthyle rattaché à l'azote.

Les isoxazolones paraissent ainsi capables d'exister sous au moins deux formes *tautomères*, le passage d'un état à l'autre dépendant des conditions expérimentales.

Je me suis proposé d'étudier quelques réactions dans lesquelles la phénylisoxazolone se comporte comme un dérivé méthylénique. Le choix de cette matière première se légitime par la possibilité de la préparer, à partir de l'éther benzoylacétique, avec un rendement quantitatif.

La plupart des composés, décrits dans ce Mémoire, proviennent du remplacement simultané des deux atomes d'hydrogène du groupe CH² par un radical bivalent, lequel est alors relié par une double liaison au noyau isoxazolique. On est alors conduit à des corps doués de coloration. Je serai, en conséquence, amené à rechercher quelles relations existent entre cette propriété et la nature de la molécule qui la possède.

Je diviserai ce sujet en quatre Parties :

I. *Condensation de la phénylisoxazolone avec les aldéhydes aromatiques.*

II. *Les azométhines dérivées de la phénylisoxazolone.*

III. *Les azoïques mixtes de la phénylisoxazolone.*

IV. *Dibromophénylisoxazolone et dérivés.*

Conclusions.

Ces recherches ont été effectuées au Collège de France,

⁽¹⁾ RABE, *D. ch. G.*, t. XXX, 1897, p. 1614.

⁽²⁾ OLIVERI-MANDALÀ et COPPOLA, *R. dei Linc.*, 5^e série, t. XX, I, 1911, p. 244.

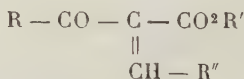
dans le Laboratoire de M. le professeur Jungfleisch. Je prie mon excellent Maître de vouloir bien agréer ici l'hommage de mon profond respect et l'expression de ma vive reconnaissance pour ses précieux conseils et ses encouragements.

J'adresse aussi à M. André Wahl, professeur à l'Université de Nancy, qui m'a autrefois associé à ses travaux, l'assurance de mes sentiments de sincère gratitude.

PREMIÈRE PARTIE.

CONDENSATION DE LA PHÉNYLISOXAZOLONE AVEC LES ALDÉHYDES AROMATIQUES.

Les éthers β -cétoniques, maloniques, cyanacétiques, les β -dicétones et, en général, la plupart des corps possédant un groupe CH^2 , compris entre deux radicaux plus ou moins négatifs, sont susceptibles de se condenser avec les aldéhydes, sous l'influence de divers agents, pour donner naissance à des combinaisons non saturées, de la forme

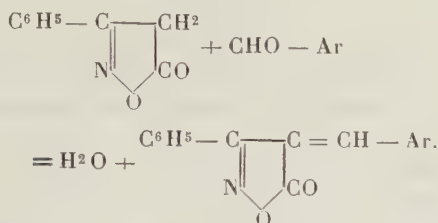


Cette propriété se retrouve dans beaucoup de dérivés de ces composés, dits *méthyléniques*.

La *phénylisoxazolone* possède également la propriété de se condenser avec les aldéhydes aromatiques, comme M. Wahl et moi l'avons indiqué ⁽¹⁾. Cette réaction peut

⁽¹⁾ A. WAHL et André MEYER, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXLVI, 1908, p. 638; *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. III, 1908, p. 951.

se formuler de la manière suivante :



La phénylisoxazolone se comporte donc, dans ce cas, comme si elle possédait la constitution d'un dérivé méthylénique.

Les composés ainsi obtenus sont tous colorés, alors que la phénylisoxazolone est incolore. Leur couleur varie avec la nature du radical aromatique qu'ils renferment.

L'examen de ces résultats m'a permis d'observer quelques relations entre la coloration et la constitution respective de ces dérivés. Je me suis, en conséquence, proposé de les rechercher d'une manière plus précise, et, dans ce but, j'ai préparé quelques nouveaux représentants du type ci-dessus. L'ensemble de cette étude m'a conduit alors à quelques conclusions d'un caractère général. Avant de les exposer, il me paraît nécessaire de rappeler brièvement les propriétés des produits déjà mentionnés dans la Note précitée et, d'autre part, de décrire les corps nouvellement étudiés ⁽¹⁾. Ce sera l'objet d'un premier Chapitre. La comparaison entre la couleur et la constitution en formera un second; enfin, un dernier Chapitre s'occupera spécialement des phénomènes d'*halochromie* chez ces dérivés ⁽²⁾.

(1) André MEYER, *C. R. Acad. Sc.*, t. CLV, 1912, p. 841.

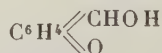
(2) André MEYER, *Ibid.*, t. CLVI, 1913, p. 714.

CHAPITRE I.

Propriétés des produits de condensation
de la phénylisoxazolone avec les aldéhydes.

La condensation des aldéhydes cycliques avec la phénylisoxazolone a lieu, dans la plupart des cas, en solution alcoolique. Une molécule de phénylisoxazolone est additionnée de la quantité équimoléculaire d'aldéhyde. On ajoute de l'alcool et l'on chauffe quelques instants au bain-marie. On observe presque aussitôt une coloration qui augmente rapidement, puis la liqueur se trouble et le produit de condensation se précipite. Il est inutile, le plus souvent, d'employer un catalyseur, tel que la pipéridine ou la diéthylamine; leur addition ne fait qu'accélérer la vitesse de réaction. Lorsqu'on opère à froid, la combinaison demande plusieurs jours pour devenir intégrale : elle est alors favorablement influencée par quelques gouttes des adjuvants précités.

La vitesse de combinaison est assez variable, suivant la nature de l'aldéhyde réagissante. Avec l'aldéhyde salicylique, par exemple, ou l'orthovanilline, qui possèdent un oxhydryle en position ortho, la condensation est notablement plus lente qu'avec les aldéhydes dans lesquelles cet auxochrome se trouve en position para. Il faut chauffer, dans ce cas, beaucoup plus longtemps, toutes conditions égales d'ailleurs, pour que la réaction s'effectue. Les propriétés de l'aldéhyde salicylique, du reste, l'ont quelquefois fait considérer comme possédant une formule tautomère ⁽¹⁾ :



Les dérivés correspondant aux aldéhydes cycliques

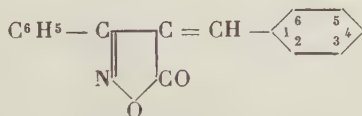
(¹) HANTSZCH, *D. ch. G.*, t. XXXIX, 1906, p. 3088.

suivantes ont été préparés, en commun avec A. Wahl :

Benzaldéhyde, cinnamaldéhyde, furfurol, *p*-diméthylaminobenzaldéhyde, salicylaldéhyde, *p*-oxybenzaldéhyde, β -oxy- α -naphtaldéhyde, vanilline, aldéhyde anisique et enfin pipéronal. Le Tableau ci-dessous résume les propriétés principales de ces composés :

Aldéhyde.	Propriétés.	Point de fusion.	Couleur de la solution	
			dans SO ⁴ H ² concentré.	dans les alcalis.
benzoïque.....	Paillettes jaune très clair.	191°	Jaune.	Insoluble.
cinnamique.....	Feuillets orangé clair.	160°	Rouge orangé.	Id.
furfurol.....	Tables brunes.	132°-133°	Jaune.	Id.
<i>p</i> -diméthylamino- benzoïque.....	Paillettes rouges.	184°	Orangé.	Id.
salicylique.....	Fines aiguilles jaune d'or.	187°-188°	Rouge foncé.	Rouge.
<i>p</i> -oxybenzoïque...	Longues aiguilles jaunes.	206°-207°	Jaune.	Jaune orangé.
β -oxy- α -naphtoï- que.....	Fines aig. soyeuses jaune pâle.	223°	Jaune orangé.	Rouge vineux.
vanilline.....	Aig. jaune d'or.	213°	Rouge orangé.	Rouge.
anisique.....	Aig. jaune clair.	164°-165°	Jaune foncé.	Insoluble.
pipéronal.....	Feuillets jaune clair.	208°-209°	Rouge foncé.	Id.

Ces dérivés constituent ainsi une nouvelle classe de colorants, dont le *chromogène* est la *benzylidène-phényl-isoxazolone*

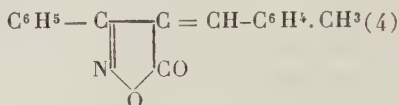


L'introduction d'*auxochromes* dans le noyau benzénique modifie, en effet, la nuance et fournit ainsi de véritables matières colorantes, qui présentent, bien qu'à un degré peu intense, de réelles propriétés tinctoriales.

Le dérivé diméthylaminobenzoïque teint la soie et la laine en jaune orangé, en bain acétique dilué, ainsi que

le coton mordancé au tanin et à l'émétique. Avec les colorants hydroxylés, il n'a pas été possible de faire des essais de ce genre, car leurs solutions, même dans les carbonates alcalins, se décolorent très rapidement par hydrolyse.

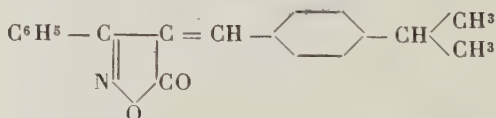
PARAMÉTHYLBENZYLIDÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE
OU *p*-TOLUYLÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE.



Obtenu avec l'aldéhyde *p*-toulitique, ce composé cristallise dans l'alcool, dans lequel il est très peu soluble, en fines aiguilles jaune soufre, fondant à 177°-178°, en se décomposant. Ce dérivé est très peu soluble à froid dans le benzène et dans l'acide acétique, plus soluble dans l'acétone ou le chloroforme. Il est insoluble dans les alcalis. L'acide sulfurique concentré le dissout en jaune foncé, l'eau reprecipitant le colorant inaltéré.

Analyse. — Substance, $\sigma^d, 1541$; azote, $7\text{cm}^3, 5$, à 16°, sous $\text{H}_0 - f = 745\text{mm}, 4$. Trouvé pour 100 : N, 5,64. Calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{13}\text{O}^2\text{N}$: N, 5,32.

ISOPROPYLBENZYLIDÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE



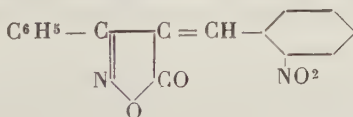
L'aldéhyde cuminique conduit à la *cuminylidène-phénylisoxazolone*, qui est purifiée par plusieurs cristallisations dans l'alcool, et enfin dans l'acide acétique bouillant. Ce corps est constitué par de belles lamelles jaune d'or, à reflets brillants, dont l'aspect est assez semblable à celui de l'iodure de plomb. Très peu soluble dans l'alcool, il se dissout facilement dans le chloroforme ou

l'éther acétique. Il fond à 147°-148°; sa solution sulfurique est jaune foncé.

Analyse. — Substance : 0^g, 1430; azote, 6^{cm}³, 4, à 18°, 5, sous H₀ — *f* = 747^{mm}, 7. Trouvé pour 100 : N, 5, 15. Calculé pour C¹⁹H¹⁷O²N : N, 4, 81.

Les trois nitrobenzaldéhydes se condensent également avec la phénylisoxazolone. Toutefois, l'existence du groupe nitré exerce une influence retardatrice et paralyse, surtout pour le dérivé *ortho*, l'aptitude réactionnelle de la fonction aldéhydique. Je n'ai pas réussi à produire cette combinaison dans de bonnes conditions, en milieu alcoolique, même en présence d'agents catalytiques. Elle s'effectue, au contraire, en milieu acétique, au bain-marie, en ajoutant, à la solution équimoléculaire de phénylisoxazolone et d'aldéhyde, quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Dans le cas des aldéhydes *méta* et *para*, le produit de condensation se précipite, au bout de quelques instants, avec un rendement théorique; l'orthonitrobenzaldéhyde réagit beaucoup plus lentement et ne fournit qu'une quantité relativement minime du composé cherché.

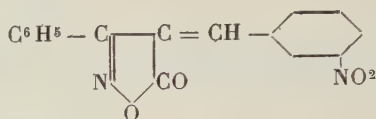
ORTHONITROBENZYLIDÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE



On l'obtient par cristallisation dans l'acide acétique ou dans l'alcool, en fines aiguilles, d'un jaune très clair, peu solubles dans l'alcool bouillant, plus solubles dans l'acide acétique. Ce composé fond à 132°-133°; sa solution sulfurique est jaune clair.

Analyse. — Substance : 0^g, 1466; azote, 12^{cm}³, 6, à 22°, sous H₀ — *f* = 747^{mm}. Trouvé pour 100 : N, 9, 77. Calculé pour C¹⁶H¹⁰O⁴N² : N, 9, 52.

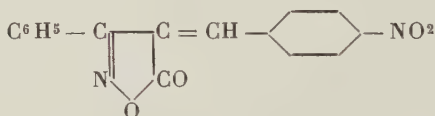
MÉTANITROBENZYLIDÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE



Par recristallisation dans l'acide acétique, ce composé donne de petits cristaux prismatiques jaune foncé, très peu solubles dans les solvants usuels, fondant à 138°-139°. Insoluble dans les alcalis, il se dissout en jaune dans l'acide sulfurique concentré.

Analyse. — Substance, 0^g, 1565; azote, 13^{cm}³, 2 à 21°, sous H₀ — *f* = 750^{mm}. Trouvé pour 100 : N, 9,66. Calculé : N, 9,52.

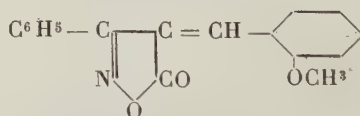
PARANITROBENZYLIDÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE



Ce troisième isomère forme de fines aiguilles enchevêtrées, de coloration jaune clair; très peu solubles dans l'acide acétique ou l'alcool, leur meilleur dissolvant est le benzène. Ce produit fond à 179°-180°, en se décomposant, et se dissout en jaune clair dans l'acide sulfurique concentré.

Analyse. — Substance, 0^g, 1049; azote, 8^{cm}³, 7, à 18°, sous H₀ — *f* = 744^{mm}, 7. Trouvé pour 100 : N, 9,53. Calculé : N, 9,52.

O-MÉTHOXYBENZYLIDÈNE OU O-ANISYLIDÈNE-PHÉNYL-ISOXAZOLONE

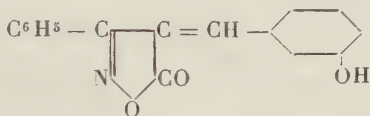


L'aldéhyde méthylsalicylique ou ortho-anisique a été

préparée en méthylant l'aldéhyde salicylique, à l'aide du sulfate de méthyle, suivant les indications de Baeyer et Villiger ⁽¹⁾ Son produit de condensation avec la phénylisoxazolone fournit, après cristallisation dans l'alcool, de petits prismes jaune foncé, très solubles dans le chloroforme. Ils fondent à 165°-166°, en se décomposant, et produisent une solution rouge orangé foncé avec l'acide sulfurique.

Analyse. — Substance, 0^g, 1760; azote, 7^{cm}³, 8, à 17°, sous H₀ — f = 743^{mm}, 7. Trouvé pour 100 : N, 5, 10. Calculé pour C¹⁷H¹³O³N : N, 5, 02.

MÉTA-OXYBENZYLIDÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE



La condensation de la phénylisoxazolone avec la méta-oxybenzaldéhyde ⁽²⁾, en solution alcoolique, est assez lente, même en présence de pipéridine. Ce dérivé se présente en fines aiguilles jaune très clair, beaucoup moins colorées que les isomères ortho- et para-oxy- correspondants, et dont la nuance est à peine plus foncée que celle de la benzylidène-phénylisoxazolone. Il fond à 197° en se décomposant. Au contact des alcalis, il se colore en jaune orangé et s'y dissout en jaune, mais la solution se décolore presque aussitôt; par neutralisation, le colorant primitif se précipite. Ce phénomène est dû sans doute à la rupture du noyau hétérocyclique, lequel se reforme lors du traitement par un acide. C'est du reste un fait général chez tous les composés hydroxylés de cette série.

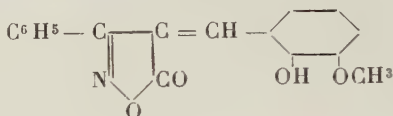
⁽¹⁾ BAEYER et VILLIGER, *D. ch. G.*, t. XXXV, 1902, p. 3023.

⁽²⁾ Ce produit m'a été procuré par la manufacture de matières colorantes Cassella.

En présence de l'acide sulfurique, ce corps prend une coloration rouge orangé et se dissout en orangé foncé.

Analyse. — Substance, 0^g, 1738; azote, 7^{cm³}, 95, à 15°, sous H₀—f = 752^{mm}, 7. Trouvé pour 100 : N, 5,39. Calculé pour C¹⁶H¹¹O³N : N, 5,28.

O-OXY-*m*-MÉTHOXYBENZYLIDÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE
OU ORTHOVANILLILYDÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE

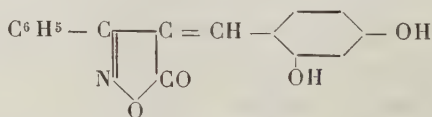


La matière première pour la préparation de ce composé est l'orthovanilline, isomère de la vanilline. Le colorant résultant s'obtient en longues et fines aiguilles jaune paille, très peu solubles dans l'alcool, se dissolvant mieux dans l'acide acétique. Il fond, en se décomposant, à 180°-181°. Les alcalis produisent une dissolution rouge violet foncé; l'acide sulfurique, une solution rouge grenat.

L'orthovanilline possède une coloration jaune assez intense; la vanilline au contraire est incolore : c'est cependant le dérivé de cette dernière dont la couleur est le plus foncé.

Analyse. — Substance, 0^g, 1740; azote, 6^{cm³}, 9, à 16°, sous H₀—f = 751^{mm}, 2. Trouvé pour 100 : N, 4,63. Calculé pour C¹⁷H¹³O⁴N : N, 4,74.

O-DIOXYBENZYLIDÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE OU RÉSOR-
CYLIDÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE

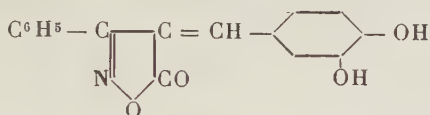


Très peu soluble dans les dissolvants usuels, elle constitue, après cristallisation dans l'acide acétique, de fines aiguilles jaune foncé, se décomposant vers 280°. Au contact

des alcalis, elle prend une coloration rouge et s'y dissout en jaune orangé; sa solution sulfurique est jaune foncé.

Analyse. — Substance, 0g,1278; azote, 5cm³,35, à 21°, sous H₀—f=751^{mm},5. Trouvé pour 100 : N, 4,81. Calculé pour C¹⁶H¹¹O⁴N : N, 4,98.

MÉTA-PARADIOXY-BENZYLIDÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE

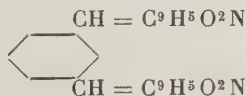


Cet isomère du corps précédent provient de l'aldéhyde protocatéchique. Il cristallise de l'acide acétique ou de l'alcool en petits cristaux brun marron, à reflets métalliques. Il se décompose vers 202°-203°. Il se dissout dans les alcalis en rouge violet foncé; avec l'acide sulfurique, on obtient une liqueur rouge bordeaux foncé.

La présence de deux oxhydryles en position *ortho* confère à ce colorant la propriété de tirer sur mordants métalliques. En solution aqueuse légèrement alcalinisée par le bicarbonate de sodium, les bandelettes mordancées aux oxydes métalliques de MM. Scheurer et Brylinski sont teintes en les nuances suivantes :

Fer : brun chocolat; *titane* : rouge brun; *aluminium*, *zirconium*, *thorium* : rouge orangé; *chrome*, *bismuth*, *yttrium* : rougeâtre; *plomb*, *glucinium*, *cérium* : rose; *étain* : jaune orangé.

Analyse. — Substance, 0g,1326; azote, 5cm³,9, à 18°, sous H₀—f=752^{mm},7. Trouvé pour 100 : N, 5,17. Calculé pour C¹⁶H¹¹O⁴N : N, 4,98.

ISOPHTALYLIDÈNE-*bis*-PHÉNYLISOXAZOLONE

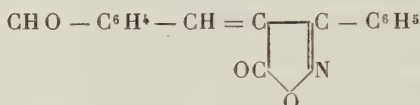
L'aldéhyde *métaphthalique* se condense difficilement avec

la phénylisoxazolone, en milieu alcoolique, même en présence de pipéridine. En solution acétique, avec addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, une molécule d'aldéhyde fournit en quelques instants, avec deux molécules de phénylisoxazolone, un composé jaune. Le rendement est presque théorique.

Recristallisé dans l'acide acétique, il s'obtient en fines aiguilles jaune clair, fondant à 212° - 213° en se décomposant, et solubles en jaune dans l'acide sulfurique concentré.

Analyse. — Substance, $0^{\circ}, 1551$; azote, $9^{\text{cm}^3}, 2$, à 16° , sous $H_0 - f = 731^{\text{mm}}$. Trouvé pour 100 : N, 6,74. Calculé pour $C^{26}H^{16}O^4N^2$: N, 6,67.

TÉRÉPHTALYLIDÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE



L'aldéhyde téréphtalique se différencie de son isomère méta par sa rapide condensation en milieu alcoolique, à chaud, en présence de pipéridine. Au bout de quelques minutes, avec une solution des deux composants, en proportions équimoléculaires, il y a quantitativement formation d'un précipité jaune foncé. Une recristallisation dans le xylène, dans lequel, même à l'ébullition, ce corps est très peu soluble, fournit des aiguilles microscopiques, jaune foncé, décomposables au-dessus de 300° . Sa solution sulfurique est jaune foncé.

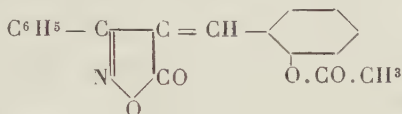
Le même produit est obtenu avec deux molécules de phénylisoxazolone pour une seule d'aldéhyde.

Analyse. — Substance, $0^{\circ}, 1305$; azote, $5^{\text{cm}^3}, 8$, à $16^{\circ}, 5$, sous $H_0 - f = 732^{\text{mm}}$. Trouvé pour 100 : N, 5,05. Calculé pour $C^{17}H^{11}O^3N$: N, 5,05.

Je n'ai pu caractériser la fonction aldéhydique libre par combinaison, par exemple, avec la phénylhydrazine.

Ce réactif provoque, en effet, à la place de la double liaison, le dédoublement de ces produits de condensation, en donnant l'hydrazone correspondant à l'aldéhyde combinée avec la phénylisoxazolone.

ACÉTYLSALICYLIDÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE



On dissout la salicylidène-phénylisoxazolone dans l'anhydride acétique, et l'on ajoute deux gouttes d'acide sulfurique concentré; la liqueur devient rouge orangé. On chauffe environ 1 heure au bain-marie et, après refroidissement, on précipite par l'eau. Le dérivé acétylé est recristallisé dans l'acide acétique. Il constitue de petits cristaux jaune clair, fondant à 142°-143°, en se décomposant; insolubles dans les alcalis, et se dissolvant en rouge orangé dans l'acide sulfurique.

Analyse. — Substance, 0^g,1770; azote, 7^{cm}³,45, à 22°, sous H₀ — *f* = 744^{mm},6. Trouvé pour 100 : N, 4,77. Calculé pour C¹⁸H¹³O⁴N : N, 4,56.

CHAPITRE II.

Relations entre la coloration et la constitution
des dérivés de la phénylisoxazolone.

La recherche de relations générales entre la couleur d'un composé organique et sa constitution chimique présente un intérêt considérable, pour le chimiste comme pour le physicien. On doit à Otto N. Witt ⁽¹⁾ les premiers essais théoriques dans cette direction. Ce savant a reconnu, en effet, que l'existence de la coloration est intimement liée à la présence de certains groupes d'atomes ou de

(1) Otto N. Witt, *D. ch. G.*, t. IX, 1876, p. 522; *Ibid.*, t. XXI, 1888, p. 325.

radicaux, renfermant presque toujours des doubles liaisons aliphatiques. L'introduction, dans un corps incolore, de ces *chromophores*, tels que —N=N— , conduit à une substance colorée ou *chromogène*. Mais un tel dérivé n'est pas encore une matière colorante véritable : ce n'est que par l'adjonction de groupes salifiables, tels que OH, NH^2 , etc., ou *auxochromes*, qu'il en acquiert les propriétés.

Les produits de condensation des aldéhydes et de la phénylisoxazolone possèdent sans nul doute le caractère de réels colorants. Leurs aptitudes tinctoriales sont, il est vrai, peu prononcées. Cependant, au sens de Otto N. Witt, la *benzylidène-phénylisoxazolone* n'en constitue pas moins une molécule *chromogène*.

J'examinerai, en premier lieu, quelles modifications provoque, dans les propriétés de la benzylidène-phénylisoxazolone, l'introduction d'*auxochromes*. En second lieu, je comparerai les dérivés de la phénylisoxazolone à des colorants possédant le même *chromophore*.

I. — INFLUENCE DES AUXOCHROMES SUR LA COLORATION.

Les substitutions agissent à la fois par leur nature et par la position qu'elles occupent dans le noyau benzénique.

Dérivé aminé. — Le groupe $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, en para ou position 4, produit un changement considérable de la couleur, il conduit en effet à un colorant rouge.

Dérivés phénoliques. — Les *oxydryles* provoquent une exaltation beaucoup moins marquée : les dérivés phénoliques sont colorés du jaune clair au brun marron. On peut, à leur sujet, faire les observations suivantes :

1° Les colorants phénoliques dans lesquels le groupe OH est libre possèdent respectivement des nuances plus foncées que celles de leurs éthers.

Le dérivé salicylidénique est *jaune d'or*, son éther méthylique est *jaune clair*; le dérivé protocatéchique est *marron*, celui de la vanilline est *jaune d'or*; enfin, la pipéronylidène-phénylisoxazolone, dans laquelle les deux hydroxyles sont éthérifiés, est douée d'une coloration *jaune clair*.

L'acétylation de la fonction phénol produit une plus grande rétrogradation de la nuance que la méthylation.

2° *La coloration varie avec la place des groupes OH.*

L'introduction en *méta* d'un seul OH modifie très peu la nuance de la benzylidène-phénylisoxazolone; au contraire, s'il est situé en *ortho* ou en *para*, la couleur est notablement accentuée vers l'orangé.

Parmi les dérivés dihydroxylés, ceux possédant un OH en *ortho* sont *moins colorés* que leurs isomères où il se trouve en *para*; ce qui est, par exemple, le cas des dérivés des vanillines; l'*ortho* est *jaune*, l'isomère *para*, *jaune orangé*.

3° *Les solutions alcalines des dérivés orthohydroxyles sont douées de colorations beaucoup plus intenses que celles des isomères méta et para.*

Le composé salicylidénique se dissout en *rouge foncé* dans les lessives alcalines, l'isomère *para*, en *jaune orangé*; pour le dérivé de l'*orthovanilline*, on obtient une liqueur *violet rouge*, l'isomère *para* prend une coloration *rouge* au contact des alcalis et se dissout en *rouge orangé*. Quant au dérivé dihydroxylé 2.4, lequel contient à la fois un OH en *ortho* et un autre en *para*, sa solution présente une coloration intermédiaire *jaune orangé foncé*.

4° *On constate, pour la coloration des solutions dans l'acide sulfurique concentré, les mêmes relations. L'éthérification modifie simplement la nuance, sans changer sensiblement la couleur de la solution.*

Les dérivés de l'aldéhyde salicylique ou de ses éthers

sont solubles en *rouge* ou en *rouge orangé* dans $\text{SO}^4 \text{H}^2$; leurs isomères para-oxybenzoïque et anisique, en *jaune*; pour le colorant de l'orthovanilline, on obtient une solution *rouge grenat foncé*; l'isomère *para* se colore en *rouge* au contact de l'acide et s'y dissout en *rouge orangé*.

Le dérivé méthahydroxylé fournit une solution *orangée*, de couleur intermédiaire entre celles des séries *ortho* et *para*.

Dérivés nitrés. — Des trois composés nitrés, c'est le dérivé *méta* le plus coloré et l'*ortho* le moins. C'est à peu près l'inverse de ce qui existe pour les colorants monohydroxylés. Le groupe NO^2 exerce son influence principalement en *méta*, ce qui est, du reste, assez général.

II. — RELATIONS AVEC LES COLORANTS CONTENANT LE CHROMOPHORE $\text{CO} - \text{C} = \text{C}$.

Dans ces dérivés de la phénylisoxazolone, la coloration est provoquée par la création du complexe $\text{CO} - \text{C} = \text{C}$, dans lequel le groupe CO fait partie de la chaîne hétérocyclique; ce complexe, suivant Kostanecki, constitue un *double chromophore* ⁽¹⁾. Or ce chromophore existe précisément dans diverses séries de matières colorantes, dans lesquelles le groupe CO se trouve également dans une chaîne fermée, et engendrées dans des réactions analogues, c'est-à-dire par la condensation de molécules incolores, contenant un groupe CH^2 négatif, avec les aldéhydes aromatiques.

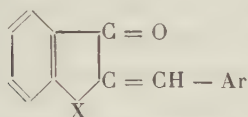
Tels sont les dérivés de la phénylméthylpyrazolone ⁽²⁾, dont la constitution se rapproche beaucoup de celle de

⁽¹⁾ KOSTANECKI, *Arch. Sc. ph. Genève*, 4^e série, t. II, 1896. — KOSTANECKI et FELICIA ZWAYER, *D. ch. G.*, t. XLI, 1908, p. 1335.

⁽²⁾ L. KNORR, *Annalen*, t. CCXXXVIII, 1887, p. 179. — J. TAMBOR, *D. ch. G.*, t. XXXIII, 1900, p. 864.

la phénylisoxazolone, de l'indoxyle (*indogénides*) ⁽¹⁾, de l'indanedione (*carbindogénides*) ⁽²⁾, de la coumaranone (*oxindogénides*) ⁽³⁾, de l'isocoumaranone (*iso-oxindogénides*) ⁽⁴⁾, de l'oxindol (*iso-indogénides*) ⁽⁵⁾, de l'oxythionaphtène (*thio-indogénides*) ⁽⁶⁾, du thio-oxindol (*iso-thio-indogénides*) ⁽⁷⁾, etc.

Leurs formules sont représentées respectivement par les schémas ci-dessous :



Indogénides.

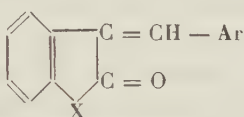
(X = NH, O, S, CO)

X = NH, indogénides

O, oxindogénides

S, thio-indogénides

CO, carbindogénides



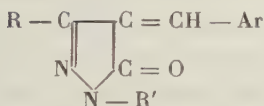
Iso-indogénides.

(X = NH, O, S)

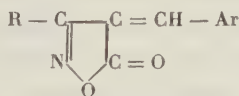
X = NH, iso-indogénides

O, iso-oxindogénides

S, iso-thio-indogénides



Pyrazol-indogénides.



Isoxazol-indogénides.

Dans toutes ces molécules, on peut apercevoir une

⁽¹⁾ BAEYER, *D. ch. G.*, t. XVI, 1883, p. 2197. — NÆLTING, *Soc. ind. Mulhouse*, t. LXXII, 1902, p. 236.

⁽²⁾ KOSTANECKI, *D. ch. G.*, t. XXX, 1897, p. 1184. — KOSTANECKI et LACZKOWSKI, *Ibid.*, t. XXX, 1897, p. 2138.

⁽³⁾ KOSTANECKI et ses collaborateurs, *Ibid.*, t. XXIX, 1896, p. 1888; t. XXX, 1897, p. 2951; t. XXXI, 1898, p. 1759; t. XXXII, 1899, p. 309 et suiv. — FÉLIX et FRIEDLAENDER, *Mon.*, t. XXXI, 1910, p. 66.

⁽⁴⁾ KOSTANECKI, CZAPLICKI et LAMPE, *Ibid.*, t. XLII, 1909, p. 835.

⁽⁵⁾ A WAHL et P. BAGARD, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXLIX, 1909, p. 132; *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. V, 1909, p. 1033.

⁽⁶⁾ P. FRIEDLAENDER, *Mon.*, t. XXX, 1909, p. 347.

⁽⁷⁾ MARSCHALK, *D. ch. G.*, t. XLV, 1912, p. 1481.

intéressante analogie de configuration. Aussi, malgré la différence profonde existant entre les noyaux indolique et isoxazolique, je propose de désigner les colorants isoxazoliques par le terme d'*isoxazolindogénides*. Cette nomenclature permettra d'abrégier le langage, sans offrir toutefois d'ambiguïté. Elle ne constitue pas, en réalité, une innovation : d'après Knorr lui-même (*loc. cit.*), les dérivés de la pyrazolone « correspondent, par leur enchaînement atomique, aux indogénides de la série de l'indigo ». L'extension précédente sera donc légitime, en admettant, avec Tambor (*loc. cit.*), pour ces mêmes composés, l'expression d'*indogénides de la série du pyrazol*.

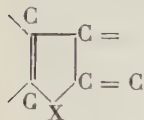
La coloration des *méthylisoxazolindogénides* ne s'éloigne pas notablement de celle des dérivés phénylés.

Les *pyrazolindogénides* possèdent des colorations allant du rouge orangé au violet foncé, alors que les *isoxazolindogénides* varient du jaune clair au rouge. Le remplacement du groupe *imide*, dans la chaîne hétérocyclique, par l'oxygène, produit donc une profonde modification de la couleur; le groupe NH ou NR jouit ainsi, dans la série du pyrazol, du même caractère fortement auxochrome que dans le groupe de l'indigo : il paraît y avoir, en effet, une différence analogue entre les *indogénides* et les *oxindogénides*. Les *iso-oxindogénides*, qui possèdent une constitution comparable, jusqu'à un certain point, à celle des *isoxazolindogénides*, s'en rapprochent également par leurs colorations.

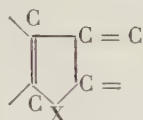
Il ne semble toutefois pas que l'existence du *chromophore*, $O = C - C = C$, soit, comme le pense Kostanecki, la cause essentielle de la coloration des indogénides et de leurs congénères. On connaît de nombreux composés organiques incolores possédant ce même groupement. Tels sont, entre autres, le benzylidène-camphre ⁽¹⁾ et

⁽¹⁾ A. HALLER, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXIII, 1891, p. 22; *Ibid.*,

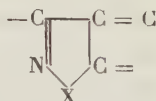
ses homologues, la benzylidène-cyclohexanone et d'autres composés alicycliques du même type. Mais, par suite de la formation de ce complexe, qui crée ainsi une double liaison supplémentaire, la molécule devient alors le support d'un système de doubles liaisons conjuguées croisées $C-C=$, analogue à celui qu'on trouve, par



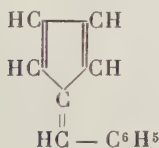
Indogénides.



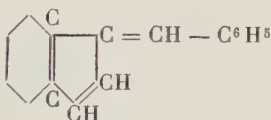
Iso-indogénides.

Pyrazol et
isoxazol-
indogénides.

exemple, dans les intéressants carbures colorés de Thiele, dérivant du *fulvène* ou de l'*indène* :



Phénylfulvène.



Benzylidène-indène.

L'apparition de la couleur dans ce groupe de composés correspondrait à un état particulier de non-saturation de la molécule ⁽¹⁾.

t. C. CXVIII, 1899, p. 1270. Suivant MM. Haller et Bauer, c'est seulement par l'introduction d'auxochromes puissants, tels que $N(CH_3)_2$, dans le benzylidène-camphre, qu'apparaît la coloration. D'autre part, les oxybenzylidène-camphres, incolores eux-mêmes, se dissolvent en jaune dans les alcalis (*C. R. Acad. Sc.*, t. CXLVIII, 1909, p. 1490).

⁽¹⁾ L'isothuyone et la thuyone diffèrent entre elles par l'existence d'une double liaison dans la première de ces cétones. Or l'isothuyone donne des dérivés colorés par condensation avec les aldéhydes; la thuyone, au contraire, fournit des dérivés incolores (*A. HALLER, C. R. Acad. Sc.*, t. CXL, 1905, p. 1630).

CHAPITRE III.

L' « halochromie » dans la série des isoxazolindogénides.

Au cours de leurs recherches sur les propriétés basiques de l'oxygène, MM. Baeyer et Villiger ont eu l'occasion de s'occuper d'un phénomène particulier, auquel ils ont attribué le nom d'*halochromie*. Ces savants ont ainsi désigné la faculté, possédée par certains composés organiques, incolores ou faiblement colorés, de pouvoir fournir, avec des acides eux-mêmes incolores, des sels fortement colorés, sans qu'il soit possible d'expliquer cette modification par la création d'un complexe chromophore ou quincidique (¹). Les travaux, déjà nombreux, effectués à ce point de vue, intéressent principalement les dérivés du triphénylméthane et de la dibenzylidène-acétone.

Les *isoxazolindogénides* donnent avec l'acide sulfurique concentré des solutions de colorations variées, plus intenses que celles des colorants eux-mêmes, l'addition d'eau reprécipitant le composé primitif sans modification. Ces faits constituent, par conséquent, des phénomènes d'*halochromie*. J'ai fait remarquer l'influence considérable exercée par la position des *auxochromes* sur les colorations ainsi développées, puisque les dérivés possédant un auxochrome en *ortho*, par rapport au chromophore, fournissent des solutions beaucoup plus foncées que celles de leurs isomères *para*.

Les divers groupes d'*indogénides* et, en particulier, les *pyrazolindogénides*, les *carbindogénides*, les *oxindogénides*, les *thio-indogénides*, sont également *halochromes*;

(¹) BAEYER et VILLIGER, *D. ch. G.*, t. XXXIV, 1901, p. 2679; *Ibid.*, t. XXXV, 1902, p. 1189 et 3020; t. XXXVI, 1903, p. 2274; t. XXXVII, 1904, p. 2848. — BAEYER, *Ibid.*, t. XXXVIII, 1905 p. 569, etc.

les colorations produites par l'acide sulfurique avec ces composés présentent entre elles des relations du même ordre que celles indiquées dans la série isoxazolique. Toutefois, elles ne paraissent pas avoir été expressément mentionnées jusqu'ici. Les divers auteurs (*loc. cit.*), en effet, ne semblent pas s'être préoccupés de rechercher quel rapport peut exister entre la coloration donnée par l'acide sulfurique et la constitution de la substance sur laquelle ils expérimentaient.

Les considérations précédentes m'ont engagé à étudier de plus près ce phénomène dans la série des isoxazol-indogénides. Je me suis proposé de rechercher si ces composés et, plus généralement, les indogénides elles-mêmes peuvent donner de véritables combinaisons colorées, avec les acides et les sels métalliques. Cette hypothèse a été vérifiée par l'expérience.

J'avais d'abord pensé obtenir des composés d'addition avec l'acide chlorhydrique, mais il n'a pas été possible de les isoler, à cause de leur instabilité. En faisant passer, par exemple, un courant de gaz chlorhydrique sec sur la pipéronylidène-phénylisoaxazolone, bien pulvérisée et maintenue en suspension dans le benzène ou le chloroforme anhydres, vers la température de -10° , on constate la dissolution du produit; en même temps, la liqueur, primitivement jaune clair, prend une teinte rouge sang. On observe ensuite la précipitation d'une petite quantité de cristaux rouge foncé; leur formation a lieu surtout à l'orifice du tube amenant le gaz chlorhydrique. Mais ce corps est extrêmement décomposable : il perd presque aussitôt l'acide chlorhydrique qu'il renferme, et, par suite, son étude n'a pu être poursuivie.

J'ai alors constaté que les indogénides et les corps de constitutions comparables peuvent produire des combinaisons d'addition colorées avec les sels métalliques halogénés, tels que le chlorure d'aluminium, le chlorure

ferrique, le chlorure stannique, etc. Je décrirai dans ce Mémoire les dérivés de quelques isoxazolindogénides et du chlorure stannique, celui-ci se prêtant particulièrement bien à l'obtention de composés complexes avec certaines substances organiques.

Pour la dénomination de ces produits, j'emploierai le terme de *chlorostannate*; toutefois, cette désignation ne doit aucunement faire préjuger de leur véritable nature.

I. — PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DES CHLOROSTANNATES D'INDOGÉNIDES.

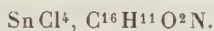
On a utilisé le mode opératoire suivant : l'indogénide est dissoute dans le benzène ou dans le chloroforme; si elle est peu soluble à froid, on la dissout à chaud et l'on refroidit rapidement, de manière à précipiter le colorant à l'état d'extrême division. On ajoute un excès de chlorure stannique anhydre, dilué dans le même solvant. On constate aussitôt un léger échauffement, et, s'il y a lieu, l'indogénide entre en solution. Ce phénomène est accompagné d'un changement de coloration. On abandonne alors au repos; souvent il est préférable de refroidir. Dans ces conditions, il se forme un précipité au bout de quelques instants. On essore rapidement, on lave au chloroforme ou au benzène. On place ensuite cette combinaison chlorostannique dans le vide, au-dessus d'anhydride phosphorique. Il est, bien entendu, inutile d'insister sur les précautions indispensables pour éviter, autant que possible, l'accès de l'humidité de l'air pendant ces opérations.

Comme ces produits ne sont que très difficilement solubles à froid dans les dissolvants organiques et que, à chaud, il y a une dissociation partielle, on n'a pu les soumettre à une recristallisation.

Ces combinaisons sont décomposables par l'eau, mais cette action, en général, est relativement lente à froid. A chaud, elle est beaucoup plus rapide. Cependant,

même après un chauffage prolongé pendant plusieurs heures au bain-marie avec une solution de sulfate de sodium, on n'arrive pas à une hydrolyse intégrale. La matière colorante contracte probablement, avec l'oxyde d'étain, une combinaison qui retient encore énergiquement du chlore en quantité notable.

CHLOROSTANNATE DE BENZYLIDÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE



Ce produit est constitué par une poudre microcristalline jaune soufre, se décomposant à une température voisine de 200° . Son analyse correspond à celle d'une combinaison de l'isoxazolindogénide avec le chlorure stannique, molécule à molécule. Comme la décomposition aqueuse ne conduit pas à des résultats analytiques satisfaisants, on a employé, à cet objet, la méthode à la chaux; on conduit l'opération comme un dosage d'halogène ordinaire; seulement on fait passer, à la fin de la combustion, un courant d'oxygène ou d'air, pour brûler complètement la matière organique. Après dissolution de la chaux dans l'acide nitrique dilué, on obtient un résidu insoluble d'oxyde d'étain.

Analyses. — Substance, $0^g,2816$; SnO_2 , $0^g,0838$; AgCl , $0^g,3130$. — Substance, $0^g,3910$; SnO_2 , $0^g,1125$. — Substance, $0^g,3724$; azote, 9^{cm^3} , à 19° , sous $\text{H}_0 - f = 731^{\text{mm}}, 7$. Trouvé pour 100 : Sn, 23,45 et 22,63; Cl, 27,50; N, 2,72. Calculé pour $\text{SnCl}_4, \text{C}^{16}\text{H}^{11}\text{O}^2\text{N}$: Sn, 23,33; Cl, 27,84; N, 2,74.

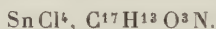
CHLOROSTANNATE DE PIPÉRONYLIDÈNE-PHÉNYL-
ISOXAZOLONE $\text{SnCl}_4, \text{C}^{17}\text{H}^{14}\text{O}^4\text{N}$.

1^g de pipéronylidène-phénylisoxazolone en solution chloroformique est additionné de 3^g de SnCl_4 , dilué dans CHCl_3 . La couleur de la solution passe du jaune au rouge intense, et il y a précipitation immédiate de

cristaux rouges, à reflets brillants, qui, après dessiccation dans le vide, se transforment en feuillets rouge foncé. Ce corps est décomposable vers 160° . Exposé à l'air humide, il devient jaune; placé à nouveau dans une atmosphère sèche ou porté à l'étuve, il reprend sa coloration rouge primitive. Le même phénomène peut être observé en humectant la combinaison avec de l'alcool ou de l'éther : dans le vide, il y a départ de ces dissolvants, et la couleur rouge réapparaît. On peut recommencer plusieurs fois ces expériences avec le même échantillon. Le produit paraît donc susceptible de former de nouvelles combinaisons additionnelles avec l'eau, l'alcool ou d'autres dissolvants. Il semblerait ainsi qu'après s'être combiné avec SnCl^4 , le colorant possède encore un résidu d'affinités.

Analyses. — Substance, $0^{\circ}, 2627$; Sn O^2 , $0^{\circ}, 0696$; Ag Cl , $0^{\circ}, 2750$. — Substance, $0^{\circ}, 5940$; azote, $12^{\text{cm}^3}, 4$, à 17° , sous $\text{H}_0 - f = 736^{\text{mm}}, 2$. Trouvé pour 100 : Sn, 20,88; Cl, 25,89; N, 2,38. Calculé pour Sn Cl^4 , $\text{C}^{17}\text{H}^{11}\text{O}^4\text{N}$: Sn, 21,48; Cl, 25,67; N, 2,53.

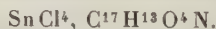
CHLOROSTANNATE DE *p*-ANISYLIDÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE



Il est constitué par une poudre jaune foncé, décomposable vers 155° .

Analyse. — Substance, $0^{\circ}, 3542$; Sn O^2 , $0^{\circ}, 0968$; Ag Cl , $0^{\circ}, 3673$. Trouvé pour 100 : Sn, 21,54; Cl, 25,65. Calculé pour Sn Cl^4 , $\text{C}^{17}\text{H}^{13}\text{O}^3\text{N}$: Sn, 22,03; Cl, 26,29.

CHLOROSTANNATE DE VANILLILYDÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE



On obtient ce chlorostannate à l'état de poudre microcristalline, rouge marron : il se décompose vers 150° . Sous l'influence de l'humidité, sa teinte varie et passe

au jaune orangé; sous la cloche à vide, il revient à la couleur primitive.

Analyse. — Substance, o^s , 3330; $Sn O^2$, o^s , 0926; $Ag Cl$, o^s , 3357. Trouvé pour 100 : Sn , 21,91; Cl , 24,93. Calculé pour $Sn Cl^4$, $C^{17} H^{13} O^4 N$: Sn , 21,40; Cl , 25,53.

CHLOROSTANNATE DE DIMÉTHYLAMINOBENZYLIDÈNE-
PHÉNYLISOXAZOLONE



L'addition de chlorures tannique à une solution chloroformique de diméthylaminobenzylidène-phénylisoxazolone produit un échauffement considérable : la liqueur prend une coloration rouge sang, et il se précipite de fins cristaux, denses, à éclat métallique, lesquels, après dessiccation, se transforment en une poudre rouge vif, se décomposant à une température supérieure à 250° .

L'analyse correspond à une combinaison de deux molécules de chlorure stannique pour une seule molécule d'indogénide.

Analyses. — Substance, o^s , 2894; $Sn O^2$, o^s , 1079; $Ag Cl$, o^s , 4100. — Substance, o^s , 2344; azote, 7^{cm^3} , 9, à 24° , sous $H_0 - f = 738^{mm}$, 4. — Substance, o^s , 3171; azote, 10^{cm^3} , 2, à 18° , 5, sous $H_0 - f = 737^{mm}$, 2. Trouvé pour 100 : Sn , 29,38; Cl , 35,04; N , 3,76 et 3,65. Calculé pour $2 Sn Cl^4$, $C^{18} H^{16} O^2 N^2$: Sn , 29,24; Cl , 34,89; N , 3,44.

L'orthovanillilydène-phénylisoxazolone fournit de même un produit d'addition rouge grenat foncé avec $Sn Cl^4$, le dérivé *salicylidénique*, un composé rouge.

Les indogénides proprement dites et leurs congénères donnent également des combinaisons du même genre. Le *benzylidène-indoxyle*, de Baeyer, composé orangé qui se dissout en rouge foncé dans l'acide sulfurique, s'unit avec le chlorure stannique, en milieu benzénique : il se forme un précipité brun rouge foncé.

CHLOROSTANNATE DE PIPÉRONYLIÈNE-OXYTHIONAPHTÈNE
 $\text{Sn Cl}^4, \text{C}^{16}\text{H}^{10}\text{O}^3\text{S}.$

Le pipéronyliène-oxythionaphtène est coloré en jaune foncé : sa solution sulfurique est violette. En solution dans le chloroforme, le chlorure stannique le précipite, à l'état de chlorostannate de *pipéronyliène-oxythionaphtène*. C'est une poudre microcristalline, d'un noir violet, se décomposant vers 215^0 - 220^0 .

Analyse. — Substance, $0^g, 4519$; Sn O^2 , $0^g, 1299$; Ag Cl , $0^g, 4688$. Trouvé pour 100 : Sn, 22,65; Cl, 25,66. Calculé pour Sn Cl^4 , $\text{C}^{16}\text{H}^{10}\text{O}^3\text{S}$: Sn, 21,91; Cl, 26,15.

Ces chlorostannates possèdent des colorations notablement plus foncées que celles des corps générateurs. Il existe entre elles des relations analogues à celles qui ont été observées pour la couleur des solutions sulfuriques. Les corps possédant un auxochrome en ortho ont une coloration plus accentuée, vers le violet, que les isomères para.

II. — INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ACIDE
 SUR LA COLORATION.

Les indogénides produisent des colorations variables avec la nature de l'acide utilisé. On peut observer ce fait de la manière suivante : on dissout chaque indogénide dans l'acétate de méthyle qui, à froid, constitue un bon dissolvant de ces corps. On ajoute, dans une partie aliquote de cette liqueur, respectivement de l'acide perchlorique, de l'acide trichloracétique et enfin de l'acide monochloracétique. Il y a un virage de la nuance, dont l'effet est différent avec chaque acide : l'acide monochloracétique produit un changement de teinte imperceptible ou même nul; l'acide sulfurique, au contraire, provoque une forte coloration. Naturellement, la dilution et la quantité d'acide ajouté influent sur ces nuances, mais leur rapport reste dans le même sens.

Voici quelques exemples, pour les dérivés de l'isoxazolone :

Composé.	Couleur de la solution éthéro-acétique.	Coloration observée après l'addition d'acide		
		Trichloracétique.	Perchlorique.	Sulfurique.
benzylidène.....	Jaune faible	Jaune pâle	Jaune	Jaune foncé
cinnamylidène.....	Jaune	Jaune	Jaune orangé	Orangé
-oxybenzylidène...	Jaune	Jaune foncé	Orangé foncé	Rouge orangé
-anisylidène.....	Jaune	Jaune	Orangé	Orangé foncé
-oxybenzylidène..	Jaune très clair	Jaune clair	Jaune plus foncé	Orangé
-oxybenzylidène...	Jaune clair	Jaune	Jaune	Jaune foncé
-anisylidène.....	Jaune clair	Jaune	Jaune	Jaune foncé
-vanillilydène....	Jaune clair	Jaune d'or	Orangé	Rouge orangé
vanillilydène.....	Jaune	Jaune	Jaune orangé	Orangé
Pipéronylidène....	Jaune	Jaune foncé	Orangé	Orangé foncé
Pipéronylidène-oxy- thionaphène.....	Jaune	Jaune orangé foncé	Rouge foncé	Rouge violet

Les acides semblent donc ainsi se ranger d'après leurs constantes d'affinité, l'acide le plus fort, ou le plus ionisé, produisant la coloration la plus intense. Ce fait paraît avoir un caractère général, car Stobbe et Haertel l'ont signalé dans le cas de la dibenzylidène-acétone et de la dibenzylidène-cyclopentanone ⁽¹⁾.

On a proposé diverses explications de l'*halochromie*. Selon Baeyer ⁽²⁾, l'origine de la coloration produite par l'action des acides et des sels métalliques se trouverait dans la formation de sels d'*oxonium*, de *carbonium*, d'*azonium*, etc.; les éléments oxygène, carbone, azote, etc., doués de propriétés basiques, seraient capables d'échanger, dans certaines conditions, avec un ion positif, une valence de nature particulière, ionisable. A ce mode spécial de saturation correspondrait une modification du spectre d'absorption.

Pour d'autres auteurs, il s'agirait d'un changement dans

⁽¹⁾ STOBBE et HAERTEL, *Annalen*, t. CCCLXX, 1909, p. 117.

⁽²⁾ BAEYER, *D. ch. G.*, t. XXXVIII 1905, p. 569.

l'état non saturé de la molécule ⁽¹⁾. La coloration est liée en effet à l'existence de doubles liaisons dans un composé organique ⁽²⁾. Pfeiffer fait intervenir alors la notion des valences supplémentaires, au sens de Werner, ou encore celle des valences partielles, suivant Thiele. Ces valences partielles ou supplémentaires entreraient en jeu lors de l'addition d'un acide ou d'un sel métallique : celle-ci se ferait par l'intermédiaire de l'oxygène. La perturbation ainsi provoquée dans le système se traduirait alors par un déplacement des bandes d'absorption ⁽³⁾. Il semble, dans l'état actuel, malgré tout l'intérêt réel présenté par ces théories, qu'on doive attendre de l'expérience de nouvelles données avant de pouvoir décider entre elles. L'étude de l'halochromie paraît, par conséquent, posséder une importance primordiale pour l'évolution des idées sur la constitution de la matière et sur l'affinité.

DEUXIÈME PARTIE.

LES AZOMÉTHINES DÉRIVÉES DE LA PHENYLISOXAZOLONE.

La phénylisoxazolone se comporte dans maintes réactions comme si elle possédait un groupe méthylénique négatif. J'ai donc étudié sa condensation avec les nitrosamines de la série aromatique, dans lesquelles le groupe NO est directement relié au noyau benzénique. Cette réaction a été étendue ensuite aux dérivés nitrosés de la série du pyrazol.

Les azométhines fournies par ces derniers produits possèdent des propriétés très voisines de celles des acides rubazoniques, dont le premier terme a été découvert

(1) Le *fulvène* et d'autres carbures colorés présentent également le phénomène de l'halochromie.

(2) STAUDINGER et KON, *Annalen*, t. CCCLXXXIV, 1911, p. 45

(3) PFEIFFER, *Annalen*, t. CCCLXXVI, 1910, p. 285.

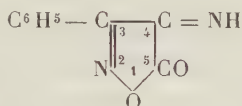
par Knorr. Pour cette raison, je les appellerai *acides rubazoniques mixtes*.

Je diviserai donc cette seconde Partie en deux Chapitres : l'un relatif aux *azométhines* proprement dites, ou *aromatiques*; l'autre, aux *acides rubazoniques mixtes*.

CHAPITRE I.

Les azométhines aromatiques.

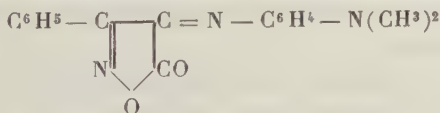
NOMENCLATURE. — Pour la dénomination des azométhines étudiées, je les considérerai comme des dérivés de la 4-*iminophénylisoxazolone* hypothétique :



dans laquelle l'atome d'hydrogène du groupement *iminé* serait substitué par un groupe phénylaminé. On écrira, par exemple, pour le produit de condensation de la nitrosodiméthylaniline : *diméthylaminophénylimino-4-phénylisoxazolone*.

Cette nomenclature, quoique claire, a l'inconvénient de conduire à des expressions assez longues. Un usage, très répandu, tend à utiliser une simple juxtaposition des noms des constituants : le corps précédent serait alors représenté par la désignation de *nitrosodiméthylaniline-phénylisoxazolone*.

DIMÉTHYLAMINOPHÉNYLIMINO-4-PHÉNYLISOXAZOLONE



Pour préparer ce composé, on dissout à chaud dans l'alcool des quantités équimoléculaires de phénylisoxazolone et de nitrosodiméthylaniline. On mélange les deux solutions et

l'on chauffe quelques instants au bain-marie. La teinte jaune verdâtre du dérivé nitrosé vire rapidement au violet foncé et, au bout de quelques minutes, il se précipite sur les parois du ballon un produit cristallisé violet foncé intense. Le produit recueilli est lavé à l'alcool froid et à l'éther de pétrole; il est purifié par des cristallisations dans l'alcool ou l'acétone. Le rendement est environ 85 à 90 pour 100 de la théorie.

Au début de ces recherches, j'avais employé, comme solvant, l'acide acétique pour la purification de ce corps. Mais, malgré un grand nombre de recrystallisations, les analyses présentaient toujours un déficit notable en carbone, d'environ 1 pour 100. Ceci est dû à la décomposition que subit l'azométhine sous l'influence de la chaleur et de l'acide acétique : même une ébullition prolongée avec l'alcool produit déjà une telle action.

L'analyse d'un échantillon recrystallisé dans l'acétone a donné les résultats suivants ⁽¹⁾ :

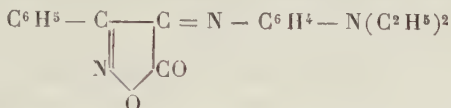
Analyses. — Substance, 0^g, 2698; azote, 33^{cm}³, 65, à 15°, sous $H_0 - f = 732^{\text{mm}}$, 1. — Substance, 0^g, 1404; CO², 0^g, 3561; H²O, 0^g, 0682. Trouvé pour 100 : C, 69,17; H, 5,40; N, 14,25. Calculé pour C¹⁷H¹⁵O²N³ : C, 69,62; H, 5,12; N, 14,33.

Cette substance constitue des aiguilles noir violacé, fondant à 164°-165°, en se décomposant. Elle est soluble en violet foncé dans l'acide acétique, peu soluble dans l'alcool, assez soluble dans l'éther acétique, l'acétone ou le benzène. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est violet pourpre, mais au bout de quelques instants, même à froid, la liqueur se décolore : il se produit un dégagement gazeux et l'on perçoit nettement une odeur de benzonitrile.

En milieu acétique, ce corps a une faible affinité pour les fibres; il teint la soie en violet terne, peu résistant.

(1) Les analyses organiques du présent Mémoire ont été effectuées par la méthode électrothermique Breteau-Leroux.

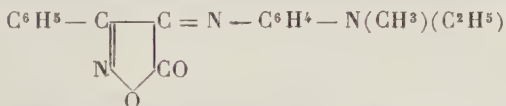
DIÉTHYLAMINOPHÉNYLIMINO-4-PHÉNYLISOXAZOLONE



Préparé dans les mêmes conditions que le corps précédent, ce produit se présente en aiguilles prismatiques, possédant des reflets gris d'acier; ses solutions sont d'un violet très foncé. Il fond à 117° , en se décomposant.

Analyse. — Substance, 0^g, 1146; azote 13^{cm}³, 8, à 23° , 5, sous $\text{H}_0 - f = 737^{\text{mm}}$, 3. Trouvé pour 100 : N, 13,45. Calculé pour $\text{C}^{19}\text{H}^{19}\text{O}^2\text{N}^3$: N, 13,09.

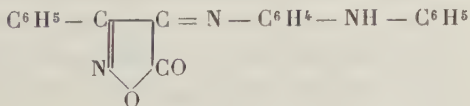
MÉTHYLÉTHYLAMINOPHÉNYLIMINO-4-PHÉNYLISOXAZOLONE



Ce dérivé se forme au bain-marie, en milieu alcoolique, à l'aide de molécules égales de phénylisoxazolone et de *p*-nitrosométhyléthylaniline. Il se produit une coloration rouge qui vire au violet; par refroidissement, on obtient de fines aiguilles d'un noir violacé, lesquelles, après recristallisation dans l'alcool, fondent à 143° , en se décomposant. Elles présentent des reflets bleuâtres et se dissolvent en rouge violet foncé dans l'acide sulfurique.

Analyse. — Substance, 0^g, 1734; azote, 21^{cm}³, 4, à 23° , sous $\text{H}_0 - f = 740^{\text{mm}}$, 5. Trouvé pour 100 : N, 13,87. Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{17}\text{O}^2\text{N}^3$: N, 13,68.

PHÉNYLAMINOPHÉNYLIMINO-4-PHÉNYLISOXAZOLONE



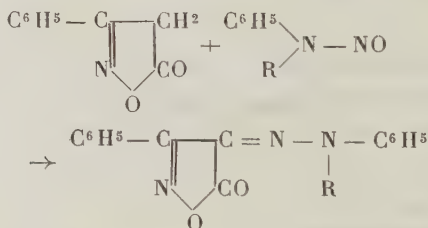
On condense la phénylisoxazolone et la *p*-nitrosodiphénylamine dans les conditions précitées. Après recris-

tallisation dans l'alcool, ce corps donne de petites aiguilles noir violet, présentant des reflets verdâtres. Il fond à 141° - 142° , en se décomposant.

Analyse. — Substance, 0° , 1120; azote, 12^{cm^3} , 7, à 22° , sous $H_0 - f = 738^{\text{mm}}$, 4. Trouvé pour 100 : N, 12,75. Calculé pour $C^{21}H^{15}O^2N^3$: N, 12,31.

La coloration de ces azométhines est assez peu influencée par la nature de l'*auxochrome* NRR'; les solutions du produit de substitution phénylé, cependant, sont d'un violet plus foncé.

J'ai fait réagir sur la phénylisoxazolone les nitroso-phénols et les nitrosonaphtols. Mais, dans cette réaction, quel que soit le mode opératoire, on obtient des goudrons résineux noirs, solubles en brun foncé dans l'alcool ou l'acide acétique et desquels il n'a pas été possible d'isoler de combinaisons cristallisées définies. Des tentatives de condensation d'amines nitrosées à l'azote, telles que la *nitrosobenzylaniline*, la *diphénylnitrosamine* et la *nitroso-méthylaniline* ont également échoué : une telle réaction aurait pu fournir de la sorte des hydrazones substituées à l'azote :



On verra que ces corps peuvent s'obtenir par une autre méthode. MM. Haller et Brancovici ⁽¹⁾ ont constaté pareil résultat négatif, en essayant de condenser l'éther cyanacétique avec la nitrosamine de la monométhylaniline. Il convient de signaler que Staudinger et Jelagin ⁽²⁾

⁽¹⁾ A. HALLER et BRANCOVICI, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXVI, p. 717.

⁽²⁾ STAUDINGER et JELAGIN, *loc. cit.*

n'ont également pu condenser les cétènes avec les nitrosamines à l'azote. La réactivité du groupe *nitroso* est donc bien due à sa situation spéciale dans le noyau aromatique, et ceci justifie la constitution attribuée aux *p*-nitrosamines.

HYDROLYSE DES AZOMÉTHINES.

Les azométhines sont facilement hydrolysables, et dans certains cas, comme il a été mentionné plus haut, cette hydrolyse permet de préparer, parfois dans d'excellentes conditions de rendement, l'aldéhyde ou la cétone correspondant au dérivé méthylénique employé; c'est ainsi que Sachs et Barschall ont obtenu le tricétopentane, à partir d'une azométhine de l'acétylacétone ⁽¹⁾; le même procédé a fourni à ces auteurs la cétophénylméthylpyrazolone ⁽²⁾.

J'ai hydrolysé les azométhines de la phénylisoxazolone dans diverses conditions, sans réussir à isoler la cétone correspondante (III). Très dilués, et à froid, les acides sulfurique ou chlorhydrique n'agissent que très lentement; à chaud l'action est plus rapide; enfin, les acides concentrés produisent la décoloration presque immédiatement.

On traite par exemple, par l'acide sulfurique à 20 pour 100, une solution alcoolique de nitrosodiméthylaniline-phénylisoxazolone, vers 40°-45°; la liqueur se décolore en quelques instants; il se fait en même temps un dégagement gazeux (CO²), tandis qu'on perçoit une odeur rappelant les amandes amères. Par entraînement à la vapeur, ou extraction à l'éther, on isole un composé réfringent, incolore, passant à la distillation vers 185°-190°, lequel est du benzonitrile; je l'ai caractérisé par l'action

⁽¹⁾ SACHS et BARSCHALL, *D. ch. G.*, t. XXXIV, 1901, p. 3047-3054.

⁽²⁾ *Ibid*, t. XXXV, 1902, p. 1439.

DÉRIVÉS DE LA PHENYLISOXAZOLONE

(suite);

PAR M. A. MEYER (1).

CHAPITRE II.

Acides rubazoniques mixtes de la phénylisoxazolone.

Les *azométhines*, décrites dans le Chapitre précédent, dérivant de nitrosamines de la série aromatique, sont toutes colorées en violet plus ou moins foncé. Pour étudier l'influence de la structure du noyau relié au groupe nitroso, j'ai essayé de réaliser la condensation de la phénylisoxazolone avec des dérivés nitrosés dans lesquels le reste NO est rattaché à un atome de carbone faisant partie d'une chaîne hétérocyclique.

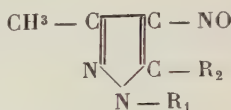
Parmi les composés répondant à ce caractère, se trouvent la *nitroso-antipyrine* (2), son homologue, la *nitroso-p-tolylantipyrine*, lesquelles sont des nitrosopyrazolones, et les *nitrosopyrazols*. Ces derniers corps ont été préparés par L. Wolff (3), par action des hydrazines sur l'isonitroso-acétylacétone : dans cette réaction, il y a transposition du groupe isonitrosé en groupe nitroso vrai, par migration d'un atome d'hydrogène, et formation de nitrosodiméthylpyrazols; le même procédé, appliqué à l'isonitrosobenzoylacétone, permet d'obtenir

(1) Voir le fascicule de mars 1914, p. 252.

(2) L. KNORR, *Annalen*, t. CCXXXVIII, 1887, p. 212.

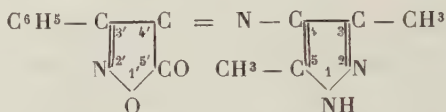
(3) L. WOLFF, *Ibid.*, t. CCCXXV, 1902, p. 191.

les nitrosophénylméthylpyrazols ⁽¹⁾. Ces *nitrosopyrazols* possèdent la formule générale suivante :



I. — CONDENSATION DE LA PHÉNYLISOXAZOLONE
AVEC LES NITROSOPYRAZOLS.

DIMÉTHYL-3.5-PYRAZOLIMINO-4.4'-PHÉNYLISOXAZOLONE



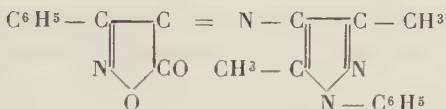
On dissout séparément, à chaud dans l'alcool, 6^g de nitrosodiméthylpyrazol et 7^g,7 de phénylisoxazoné. On mélange les solutions; la coloration bleue du dérivé nitrosé vire aussitôt au rouge cerise, et il se produit une vive ébullition. Après quelques minutes de chauffage au bain-marie, on laisse refroidir; il se dépose alors un corps rouge clair. Les eaux mères, diluées avec de l'eau, abandonnent une nouvelle quantité du produit de condensation. Celui-ci est purifié par des cristallisations dans l'alcool, on obtient alors de fines aiguilles rouge vermillon, assez solubles dans l'alcool ou le benzène; l'éther, le chloroforme ou l'acétone les dissolvent facilement en rouge foncé. En tube capillaire, ce corps se décompose à 140°. Sa solution alcoolique, additionnée d'ammoniaque ou d'alcali caustique, vire au violet, la coloration disparaissant au bout de quelques instants.

(1) F. SACHS et ASLEBEN, *D. ch. G.*, t. XL, 1907, p. 664.

L'acide sulfurique concentré fournit une dissolution rouge foncé, se décolorant par addition d'eau ou par une élévation modérée de température : il se développe en même temps une odeur de benzonitrile, avec production d'un dégagement gazeux.

Analyses. — Substance, 0^g, 1528; CO², 0^g, 3491; H²O, 0^g, 0652.
— Substance, 0^g, 0959; azote, 17^{cm}³, 5, à 20°, sous H₀ — *f* = 738^{mm}, 1.
Trouvé pour 100 : C, 62,31; H, 4,64; N, 20,65. Calculé pour C¹⁴H¹²O²N⁴ : C, 62,68; H, 4,47; N, 20,89.

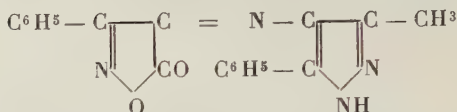
PHÉNYL-1-DIMÉTHYL-3.5-PYRAZOLIMINO-4.4'-PHÉNYL-
ISOXAZOLONE



Ce produit se forme, dans les mêmes conditions que le corps précédent, à l'aide du *phényl-1-diméthyl-3.5-nitroso-4-pyrazol*. Beaucoup moins soluble que son homologue inférieur, il se présente, après des cristallisations dans l'alcool, puis d'un mélange de benzène et d'alcool, et enfin dans l'acétone, en aiguilles brun orangé clair, brillantes, fondant à 157° en se décomposant. Les solutions de ce composé sont rouge rubis; il est peu soluble dans l'alcool ou le benzène, beaucoup plus dans l'acétone, l'acide acétique, très soluble dans le chloroforme. Avec l'acide sulfurique, il donne une solution rouge cerise; il se produit en même temps une décomposition. Les alcalis le dissolvent en violet foncé.

Analyses. — Substance, 0^g, 1212; CO², 0^g, 3106; H²O, 0^g, 0544.
— Substance, 0^g, 1775; azote, 25^{cm}³, 25, à 16°, 5, sous H₀ — *f* = 747^{mm}, 9.
Trouvé pour 100 : C, 69,89; H, 4,98; N, 16,51. Calculé pour C²⁰H¹⁶O²N⁴ : C, 69,77; H, 4,65; N, 16,27.

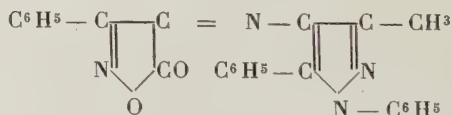
MÉTHYL-3-PHÉNYL-5-PYRAZOLIMINO-4.4'-PHÉNYL-
ISOXAZOLONE



3^g,75 de *méthyl-3-phényl-5-nitrosopyrazol*, préparé selon les indications de Sachs et Asleben (*loc. cit.*), sont condensés avec 3^g,2 de phénylisoxazolone. Le produit résultant est constitué par de fines aiguilles rouge clair, lesquelles sont purifiées par cristallisations dans l'alcool et le benzène, où elles sont peu solubles. L'éther, le chloroforme ou l'acétone sont les meilleurs solvants : les solutions sont rouge violet intense. L'acide sulfurique fournit une solution rouge rubis, instable. Ce corps fond en se décomposant à 99°

Analyses. — Substance, 0^g,1234; CO², 0^g,3122; H²O, 0^g,05. — Substance, 0^g,1025; azote, 15^{cm}³,4, à 20°, sous H₀ — *f* = 735^{mm},4. Trouvé pour 100 : C, 68,99; H, 4,48; N, 16,94. Calculé pour C¹⁹H¹⁴O²N⁴ : C, 69,09; H, 4,25; N, 16,96.

MÉTHYL-3-DIPHÉNYL-1.5-PYRAZOLIMINO-4.4'-
PHÉNYLISOXAZOLONE



La matière première pour la préparation de ce dérivé est le *méthyldiphénylnitrosopyrazol*. Il cristallise dans l'alcool, où il est très peu soluble, en fines aiguilles, de couleur brun rouge foncé, fusibles à 143°-144°, en se décomposant. Il se dissout assez facilement dans l'éther,

l'acétone, le chloroforme ou le benzène, en donnant des liqueurs rouge violet foncé. L'acide sulfurique le dissout en rouge violet, en le décomposant aussitôt, et produisant une solution orangée.

Analyses. — Substance, 0^g, 1145; CO², 0^g, 3100; H²O, 0^g, 0505.
— Substance, 0^g, 1140; azote, 13^{cm}³, 8, à 17°, sous H₀ — $f = 744^{\text{mm}}$, 8.
Trouvé pour 100 : C, 73,84; H, 4,90; N, 13,96. Calculé pour C²⁵H¹⁸O²N⁴ : C, 73,89; H, 4,44; N, 13,79.

INFLUENCE DE LA NATURE DES SUBSTITUANTS SUR LA COLORATION.

Dans ces produits, la nature des groupements R₁ et R₂ exerce une influence très nette sur la coloration. Lorsque R₁ est un atome d'hydrogène, les colorants sont rouges, plus ou moins foncés, selon que R₂ = CH³ ou C⁶H⁵.

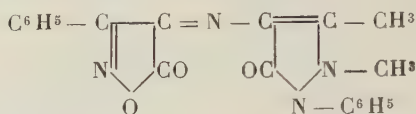
Si R₁ = C⁶H⁵, la nuance vire au brun, et suivant que R₂ est, soit CH³, soit C⁶H⁵, la couleur est également plus ou moins foncée.

Ces composés sont très instables et s'hydrolysent très facilement : leurs eaux mères alcooliques se décolorent spontanément, en quelques heures, avec formation de benzonitrile, reconnaissable à son odeur.

II. — CONDENSATION DE LA PHÉNYLISOXAZOLONE AVEC LES NITROSOPYRAZOLONES.

La nitroso-antipyrine, étudiée par Knorr, présente des propriétés qui permettent de la rapprocher de la nitrosodiméthylaniline : j'ai étudié sa condensation avec la phénylisoxazolone, ainsi que celle de son homologue, la nitroso-*p*-tolylldiméthylpyrazolone.

ANTIPYRYLIMINO-4.4'-PHÉNYLSOXAZOLONE

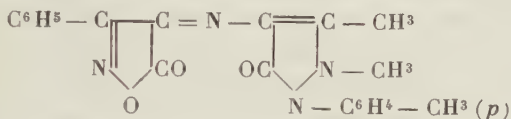


A une solution de 3^g,2 de phénylisoxazolone dans l'alcool chaud, on ajoute 4^g,2 de nitroso-antipyrine : il y a dissolution, la teinte verte du composé nitrosé fait place à une coloration rouge foncé intense qui va en augmentant, en même temps qu'il se produit une vive ébullition de l'alcool; on complète la réaction par quelques instants de chauffage au bain-marie. Par refroidissement, il se précipite des cristaux écarlate. La liqueur mère est additionnée d'eau, ce qui précipite une nouvelle quantité de ce colorant. Une extraction au chloroforme enlève aux eaux mères le composé rouge qu'elles contiennent encore. Pour purifier le dérivé obtenu et le débarrasser de la nitroso-antipyrine en excès, on le redissout dans le chloroforme et on le précipite par l'éther de pétrole. On le fait cristalliser dans l'alcool, puis dans un mélange de benzine et d'éther de pétrole. Le rendement est d'environ 80 pour 100 de la théorie.

Ce corps forme de belles lamelles brillantes, rouge écarlate, fondant à 147°-148° en se décomposant, très peu solubles dans l'éther, très solubles dans le chloroforme ou l'acétone, beaucoup moins dans le benzène et l'alcool. Leurs solutions sont rouge intense. L'acide sulfurique concentré donne une solution jaune orangé, d'où l'eau précipite le composé primitif. A chaud, il y a décoloration par hydrolyse. L'acide chlorhydrique produit la même action. Avec les alcalis alcooliques, la solution est rouge pourpre, mais vire presque immédiatement au jaune.

Analyses. — Substance, o^s , 1482; CO^2 , o^s , 3619; H^2O , o^s , 0629.
 — Substance, o^s , 1156; N, 16^{cm^3} , 1, à 20^0 , sous $H_0 - f = 745^{mm}$, 6.
 Trouvé pour 100 : C, 66,60; H, 4,71; N, 15,87. Calculé pour $C^{20}H^{16}O^3N^4$: C, 66,66; H, 4,44; N, 15,56.

PARATOLYLANTIPYRYLIMINO-4.4'-PHÉNYLISOXAZOLONE



La *nitroso-p-tolyldiméthylpyrazolone* a été préparée en soumettant la *p*-tolypyrrine à l'action de l'acide nitreux, selon les prescriptions indiquées par Knorr pour la production de la nitroso-antipyrine. Elle constitue une poudre bleu clair, présentant des propriétés semblables à celles de ce dernier corps. N'ayant pas trouvé ce produit mentionné dans la littérature, je l'ai soumis à l'analyse.

Analyse. — Substance, o^s , 2293; azote, 36^{cm^3} , 3, à 16^0 , 5, sous $H_0 - f = 744^{mm}$. Trouvé pour 100 : N, 18,28. Calculé pour $C^{12}H^{13}O^2N^3$: N, 18,18.

Elle se condense avec la phénylisoxazolone suivant le mode opératoire décrit pour le composé précédent.

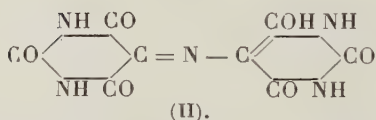
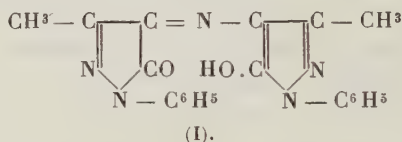
Les propriétés de l'acide rubazonique ainsi obtenu rappellent celles de l'homologue inférieur, mais avec des solubilités un peu moindres. Il fond à 152^0 en se décomposant.

Analyses. — Substance, o^s , 1089; CO^2 , o^s , 2696; H^2O , o^s , 0573.
 — Substance, o^s , 1593; CO^2 , o^s , 3956; H^2O , o^s , 0760. — Substance, o^s , 1465; azote, 18^{cm^3} , 7, à 18^0 , sous $H_0 - f = 741^{mm}$, 4. Trouvé pour 100 : C, 67,51; H, 5,84; C, 67,73; H, 5,30; N, 14,61. Calculé pour $C^{21}H^{18}O^3N^4$: C, 67,37; H, 4,81; N, 14,97.

La constitution et les propriétés de ces dérivés sont très voisines de celles de l'acide rubazonique (I), obtenu par Knorr, par oxydation de l'aminophénylméthyl-

pyrazolone (1). On peut donc les considérer comme des *acides rubazoniques mixtes dissymétriques*. En particulier, on peut les comparer à l'*acide méthylrubazonique*, signalé par R. Pschorr (2), lors de la condensation de l'aminopyrine avec le dérivé bisulfite de la cétophénylméthylpyrazolone, et étudié ultérieurement par Pröscher (3). Toutefois, les dérivés de la phénylisoxazolone sont beaucoup plus instables.

On peut également rapprocher ces acides rubazoniques mixtes de l'acide purpurique et de la murexide; les récents travaux de Piloty (4), de Slimmer et Stieglitz (5), et de R. Mœhlau et Litter (6) ont permis, en effet, d'attribuer à l'acide purpurique la formule de constitution (II) :



La condensation des amines aromatiques avec l'alloxane, réalisée par Piloty lui a fourni des *uréidindamines* : par leurs propriétés, ces matières colorantes ressemblent, d'une part, à la murexide, de l'autre, aux azométhines.

J'ai préparé une *uréidindamine*, qui réalise un terme

(1) KNORR, *Annalen*, t. CCXXXVIII, 1887, p. 192.

(2) R. PSCHORR, *Inaug. Dissertation*, Iéna, 1894, p. 26.

(3) PRÖSCHER, *D. ch. G.*, t. XXXV, 1902, p. 1436.

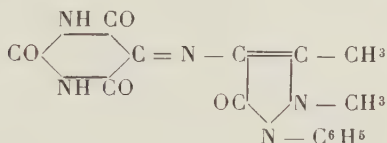
(4) PILOTY, *Annalen*, t. CCCXXXIII, 1904, p. 22 et suiv.

(5) SLIMMER et STIEGLITZ, *Amer. chem. Journ.*, t. XXXI, 1904, p. 661.

(6) R. MÖHLAU et LITTER, *J. für prakt. Chem.*, 2^e série, t. LXXIII, 1906, p. 449.

de passage entre les composés appartenant à la série de l'acide purpurique et ceux de la série de l'acide rubazonique; ses réactions rappellent à la fois celles de chacun de ces produits. C'est l'uréidindamine de l'amino-antipyrine, ou *antipryl-uréidindamine*.

ANTIPYRYLURÉIDINDAMINE



Pour l'obtenir, on dissout dans l'alcool 3^g,8 d'amino-antipyrine et l'on y ajoute la quantité équimoléculaire d'alloxane, soit 4^g,3; la liqueur prend immédiatement une coloration violet rouge, puis, après quelques instants de chauffage au bain-marie, il se précipite une poudre cristalline violet foncé. Celle-ci est essorée, lavée à l'alcool et séchée dans le vide. Le rendement est théorique.

C'est une poudre microcristalline, violet foncé, présentant des reflets bleus, à peu près insoluble dans les solvants organiques usuels. Elle se dissout dans l'eau en donnant, comme la murexide, une liqueur rouge pourpre; l'eau bouillante la décompose. Les alcalis la dissolvent en rouge violet, mais la coloration disparaît en quelques instants. L'acide sulfurique donne une solution *jaune*, se décolorant rapidement par hydrolyse. L'acide chlorhydrique produit l'hydrolyse encore plus vite, en dédoublant le produit en ses constituants primitifs. Chauffé, ce corps charbonne à une température supérieure à 300°, sans présenter de point de fusion net, comme le font les uréidindamines.

Les propriétés précédentes sont donc intermédiaires

entre celles de l'acide purpurique et celles d'un acide rubazonique.

Le corps n'ayant pu être recristallisé, je l'ai analysé après dessiccation à 110°. Il ne contient pas d'eau de cristallisation.

Analyses. — Substance, 0^g, 1959; CO², 0^g, 3894; H²O, 0^g, 0710.
— Substance, 0^g, 1657; N, 31^{cm}3, 3, à 25°, sous H₀ — *f* = 740^{mm}, 8.
Trouvé pour 100 : C, 54,25; H, 4,02; N, 21,10. Calculé pour C¹⁵H¹³O⁴N⁵ : C, 55,04; H, 3,97; N, 21,40.

En terminant ce Chapitre, il est intéressant de signaler les résultats indiqués par Ruhemann, peu après la publication des précédentes recherches (1). Dans une autre série de composés, cet auteur a préparé, par réduction de l'isonitroso-1.3-dicétohydrindène, l'amino dérivé correspondant; celui-ci se transforme, par oxydation, en un corps présentant les caractères d'un acide rubazonique symétrique du dicétohydrindène. Enfin, par condensation de l'uramile avec le tricétohydrindène, le même savant a obtenu un acide purpurique mixte (2). Ces rapprochements montrent l'influence exercée par la similitude de constitution sur les propriétés des composés organiques.

TROISIÈME PARTIE.

LES AZOÏQUES MIXTES DE LA PHENYLISOXAZOLONE.

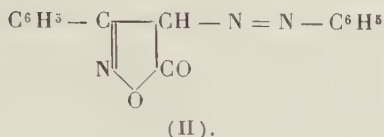
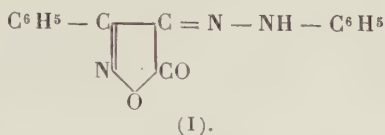
La *phénylisoxazolone* est susceptible de se combiner, en solution alcaline, avec le *chlorure de diazobenzène* : cette réaction, signalée en 1891 par Claisen et Zedel (3),

(1) André MEYER, *C. R. Acad. Sc.*, t. CLII, 12 juin 1911, p. 1677.

(2) RUHEMANN, *Journ. chem. Soc.*, t. XCIX, août 1911, p. 1486.

(3) CLAISEN et ZEDEL, *D. ch. G.*, t. XXIV, 1891, p. 142.

fournit ainsi le *benzène-azophénylisoxazolone*, auquel ces auteurs ont assigné l'une ou l'autre des constitutions suivantes :



Ce produit a été jusqu'ici le seul azoïque mixte connu provenant de la phénylisoxazolone. Les autres dérivés azoïques, se rattachant au groupe de l'isoxazol, ont été obtenus par des méthodes indirectes.

I. — PRÉPARATION.

J'ai préparé quelques homologues du *benzène-azophénylisoxazolone* ⁽¹⁾.

La constitution de ces azoïques sera discutée dans la quatrième Partie.

La technique utilisée est sensiblement celle indiquée par Claisen et Zedel, seulement j'ai effectué la condensation avec les diazoïques en milieu acétique. La phénylisoxazolone est dissoute dans une quantité d'alcali ou de carbonate alcalin un peu supérieure à celle nécessitée par la théorie. A cette solution, on ajoute de l'acétate de sodium, le poids de celui-ci étant calculé de manière à neutraliser tout l'acide de la solution diazoïque, et l'on maintient la liqueur vers 0°. D'autre part, on a préparé,

(1) André MEYER, *C. R. Acad. Sc.*, t. CLII, 1911, p. 610.

dans les conditions particulières pour chaque sorte d'amine, le chlorure diazoïque correspondant. Ce dernier est versé dans la solution d'isoxazolone : la combinaison s'effectue instantanément, et le colorant se précipite. Après essorage et lavage à l'eau chaude, on le fait cristalliser dans un dissolvant approprié. Le rendement est théorique.

Comme matières premières, j'ai utilisé des amines de la série benzénique et quelques-uns de leurs dérivés substitués, les naphtylaminés, une amine hétérocyclique, l'*amino-antipyrine*, enfin la réaction a été appliquée aux diamines dont le type est la *benzidine*.

II. — PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES.

Les *dérivés azoïques de la phénylisoxazolone* sont insolubles dans l'eau. Ils possèdent des colorations variant, selon la nature de l'amine génératrice, du jaune clair au rouge foncé. Ils se dissolvent dans les alcalis caustiques. Lorsque le composé est récemment préparé, cette dissolution se produit très aisément, surtout en ajoutant un peu d'alcool. Lorsqu'il s'agit, au contraire, d'une préparation déjà ancienne, la dissolution est assez difficile : à froid, même en présence d'alcool, elle n'est jamais complète ; on est alors obligé de la favoriser par un chauffage modéré. Elle est généralement accompagnée d'un changement de coloration. Lorsqu'on neutralise la liqueur par un acide, même par le gaz carbonique, le colorant initial est régénéré, dans la plupart des cas, sans modification.

Ces azoïques produisent avec l'acide sulfurique concentré des solutions dont la coloration est notablement plus foncée qu'une solution benzénique, par exemple, du même colorant, à concentration égale. L'expérience peut se faire sous une autre forme : on prépare une solu-

tion dans l'éther acétique et l'on y ajoute un acide, soit de l'acide sulfurique concentré, soit de l'acide trichloracétique ou perchlorique. La nuance de la liqueur subit alors un déplacement vers la partie violette du spectre. Ce changement est d'autant plus intense que la quantité d'acide ajoutée est plus grande; il dépend, en outre, de la nature de l'acide, comme cela a lieu avec les *isoxazolindogénides*. Ces faits rentrent donc dans le domaine des phénomènes d'*halochromie*.

La plupart des matières colorantes azoïques présentent des propriétés semblables. J'ai recherché, en conséquence, si les azoïques, et en particulier ceux de la phénylisoxazolone, peuvent donner des combinaisons colorées avec les composés métalliques halogénés, tels que le chlorure stannique. Cette hypothèse s'est vérifiée expérimentalement. Je décrirai seulement dans ce Mémoire la combinaison chlorostannique du benzène-azophénylisoxazolone. J'ai d'ailleurs constaté que le chlorure stannique se combine aussi avec des azoïques plus simples, dont le type est l'*azobenzène* (1).

Il arrive parfois qu'un même azoïque mixte puisse exister sous deux formes isomériques. Les *éthers azo-cyanacétiques* présentent, à ce point de vue, des particularités remarquables, dont l'étude a été l'objet de minutieuses recherches, de la part notamment de MM. Haller et Brancovici et Favrel, en France, de Kruckeberg, Uhlmann, Marquart, Hantzsch et Thompson, en Allemagne (2).

(1) André MEYER, *C. R. Acad. Sc.*, t. CLVI, 1913, p. 714.

(2) HALLER, *C. R. Acad. Sc.*, t. CVI, p. 1171. — HALLER et BRANCOVICI, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXVI, p. 714. — FAVREL, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXVII, p. 104, 193, 313, 328, 336. — KRUCKEBERG, *J. f. prakt. Ch.*, 2^e série, t. XLVII, p. 591. — UHLMANN, *Ibid.*, 2^e série, t. LI, p. 217. — MARQUART, *Ibid.*, 2^e série, t. LII, p. 160. — HANTZSCH et THOMPSON, *D. ch. G.*, t. XXXVIII, 1905, p. 2266.

A un même éther azocyanacétique correspondent deux formes α et β , dont les points de fusion sont différents, lesquelles sont susceptibles d'être transformées l'une dans l'autre, sous l'influence de certains réactifs. Je n'ai pas retrouvé ici des faits analogues : j'ai cependant constaté, dans quelques cas, certaines propriétés intéressantes, notamment pour le *pseudo-cumène-azophénylisoxazolone*.

BENZÈNE-AZOPHÉNYLISOXAZOLONE $C^{15} H^{11} O^2 N^3$.

Ce produit se présente en fines aiguilles jaune clair, fondant à 166° , comme l'indiquent Claisen et Zedel. Il possède les propriétés signalées par ces auteurs. J'ajouterai les observations suivantes.

Très soluble à froid dans le chloroforme ou l'éther acétique, il l'est moins dans le benzène. Ses solutions sont jaune clair. L'addition d'acide sulfurique fait virer la solution à l'orangé foncé, tandis que l'acide perchlorique et l'acide trichloracétique produisent seulement une coloration orangée, ce dernier acide à un degré beaucoup moindre que le précédent. L'addition de pyridine à une solution éthéro-acétique donne également une nuance plus foncée. Les dissolutions dans l'alcoolate de sodium ou dans la potasse alcoolique laissent cristalliser, par refroidissement, un sel métallique jaune foncé : ces liqueurs sont, elles aussi, de couleur plus foncée que les solutions de l'azoïque.

En traitant, soit par le gaz carbonique, soit par l'acide chlorhydrique dilué, une solution alcaline de benzène-azophénylisoxazolone, il y a, dans les deux cas, précipitation du composé primitif, fondant à 166° : l'éther benzène-azocyanacétique, soumis au même traitement, donne, comme on sait, naissance, suivant le réactif utilisé, soit à l'éther α , soit à l'éther β . Cette isomérisation ne se

produit donc pas dans les conditions précitées avec ce dérivé de la phénylisoxazolone.

Je n'ai pas davantage observé de modification, en chauffant à l'ébullition, pendant longtemps, une solution xylénique de benzène-azophénylisoxazolone, alors que cette expérience suffit pour effectuer la transformation du benzène-azocyanacétate d'éthyle (Haller et Brancovici, *loc. cit.*).

L'éther *benzène-azobenzoylacétique* est changé en dérivé acétylé par simple chauffage de cet éther, à la température du bain-marie, avec un excès d'anhydride acétique, en présence d'une petite quantité d'acide sulfurique concentré ⁽¹⁾. Ce procédé ne convient pas, comme je m'en suis assuré, pour l'acétylation du benzène-azophénylisoxazolone. De même, des essais de *benzoylation*, par le chlorure de benzoyle, agissant, soit en présence de pyridine en milieu benzénique, soit sur une solution alcaline de l'azoïque, tantôt en milieu aqueux (méthode Schotten-Baumann), tantôt en milieu acétonique ⁽²⁾, n'ont pas conduit au résultat espéré.

L'action de l'oxychlorure de phosphore, en tube scellé, résinifie le produit; je n'ai pu ainsi obtenir d'azo-isoxazol chloré.

COMBINAISON CHLOROSTANNIQUE DU BENZÈNE-AZO-PHÉNYLISOXAZOLONE



Pour préparer cette combinaison, on dissout dans le benzène sec 1^g,5 de benzène-azophénylisoxazolone.

⁽¹⁾ BÜLOW et HALLER, *D. ch. G.*, t. XXXV, 1902, p. 925. — A. WAHL, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. I, 1907, p. 731.

⁽²⁾ Cette méthode a été employée par Auwers pour benzoyler le benzène-azophénylméthylpyrazolone (*Annalen*, t. CCCLXXVIII, 1911, p. 232).

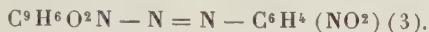
A cette solution on ajoute 2^g de chlorure stannique anhydre, dilué dans le benzène. La coloration passe aussitôt du jaune à l'orangé, et, au bout d'un certain temps, il se forme un précipité cristallin. Celui-ci, essoré, est rapidement lavé au benzène et à l'éther de pétrole, puis desséché aussitôt dans le vide, sur l'anhydride phosphorique.

On obtient ainsi une poudre microcristalline jaune orangé, d'une coloration plus foncée que celle de l'azoïque générateur. Chauffée sur le bloc Maquenne, elle se décompose vers 130°, en perdant du chlorure stannique. Elle est peu soluble dans les dissolvants organiques usuels. L'eau produit sa dissociation en acide chlorhydrique, oxyde d'étain et dérivé azoïque. Ce dédoublement, lent à la température ordinaire, est plus rapide à l'ébullition, mais n'est total qu'au bout d'un temps assez long.

0^g,3490 de substance, décomposés par une solution aqueuse de sulfate de sodium, pendant 2 heures à la température du bain-marie, ont donné 0^g,3017 de Ag Cl, ce qui correspond à 21,38 pour 100 de Cl; la théorie demande 26,99 pour 100. Le résidu insoluble, constitué par une laque complexe d'oxyde d'étain et de matière colorante, laisse encore déceler la présence du chlore en quantité notable. L'hydrolyse, dans ces conditions, n'a porté que sur environ les trois quarts du chlore total. L'analyse a été faite alors par la méthode à la chaux. Elle correspond à une combinaison d'une molécule de chlorure stannique avec une molécule d'azoïque.

Analyses. — Substance, 0^g,2210; Sn O₂, 0^g,0630; Ag Cl, 0^g,2340. — Substance, 0^g,2748; azote, 20^{cm}³, 2, à 16°5, sous H₀—*f* = 734^{mm}. Trouvé pour 100 : Sn, 22,46; Cl, 26,19; N, 8,37. Calculé pour Sn Cl₄ + C¹⁵H¹¹O₂N³ : Sn, 22,62; Cl, 26,99; N, 8,00.

MÉTANITROBENZÈNE-AZOPHÉNYLISOXAZOLONE



Ce dérivé, peu soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique, cristallise dans l'acétone ou le benzène en fines aiguilles jaune clair, fusibles à 200°-201°, en se décomposant. Sa solution dans la soude alcoolique fournit avec l'acide chlorhydrique un précipité gélatineux, translucide, à reflets verdâtres, qui se transforme lentement, en régénérant le corps primitif. L'acide sulfurique concentré produit une coloration jaune foncé.

Analyses. — Substance, 0^g, 1878; CO², 0^g, 3970; H²O, 0^g, 0537. — Substance, 0^g, 1399; azote, 21^{cm}³, 4, à 10°, sous H₀ — $f = 734^{\text{mm}}$. Trouvé pour 100 : C, 57,66; H, 3,17; N, 17,89. Calculé pour C¹⁵H¹⁰O⁴N⁴ : C, 58,06; H, 3,22; N, 18,06.

PARANITROBENZÈNE-AZOPHÉNYLISOXAZOLONE



On condense la phénylisoxazolone, en milieu acétique, avec la *p*-nitrophénylnitrosamine, préparée selon les indications de Schraube et Schmidt (1). On fait cristalliser le colorant dans l'acide acétique bouillant, d'où il se dépose, par refroidissement, en fines aiguilles jaune orangé, fondant à 224°-225°.

Il est peu soluble dans l'alcool, beaucoup plus dans l'acétone; les alcalis le colorent en rouge et le dissolvent, en présence d'alcool, en orangé foncé. L'acide sulfurique donne une solution jaune orangé foncé.

J'ai obtenu le même composé par action de l'hydroxylamine libre, en milieu alcoolique, sur la *p*-nitrophé-

(1) SCHRAUBE et SCHMIDT, *D. ch. G.*, t. XXVII, 1894, p. 518.

nylhydrazone du benzoylglyoxylate d'éthyle ⁽¹⁾, décrite par M. Wahl. Cependant, la coloration prise au contact des alcalis par le produit de cette origine paraît d'un rouge plus violacé que celle donnée par un échantillon dérivant directement de la phénylisoxazolone.

Analyse. — Substance, 0^g, 1650; azote, 25^{cm}³, 8, à 19°, sous H₀ — *f* = 738^{mm}, 2. Trouvé pour 100 : N, 17, 77. Calculé : N, 18, 06.

ORTHOTOLUÈNE-AZOPHÉNYLISOXAZOLONE



Il cristallise dans l'acide acétique ou dans le benzène, où il est peu soluble à froid, en fines aiguilles jaune orangé, se décomposant à 151°-152°. Ses solutions, jaune clair, sont colorées en orangé par addition d'acide sulfurique ou perchlorique. Le chlorure stannique produit un précipité *jaune orangé foncé*.

Analyses. — Substance, 0^g, 1610; CO₂, 0^g, 4073; H₂O, 0^g, 0708. — Substance, 0^g, 1815; azote, 23^{cm}³, 7, à 18°, sous H₀ — *f* = 748^{mm}, 7. Trouvé pour 100 : C, 68, 99; H, 4, 88; N, 15, 09. Calculé pour ⁶H¹³O²N³ : C, 68, 81; H, 4, 65; N, 15, 05.

PARATOLUÈNE-AZOPHÉNYLISOXAZOLONE



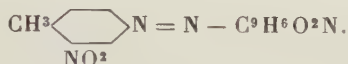
Cet isomère du corps précédent, très peu soluble à froid dans l'acide acétique, est recristallisé dans ce solvant, puis dans un mélange de benzène et d'alcool. Il constitue de fines aiguilles jaune orangé, fondant à 177°-178°, en se décomposant. Sa solution sulfurique est d'un orangé plus foncé que celle du dérivé *ortho*; de même, une liqueur

⁽¹⁾ A. WAHL, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. I, 1907, p. 731.

benzénique produit, avec le chlorure stannique, un précipité *rouge clair*.

Analyses. — Substance, 08, 1110; CO², 08, 2780; H²O, 08, 0496.
— Substance, 08, 1186; azote, 15^{cm}³, 2, à 16°, sous H₀ — *f* = 738^{mm}, 7.
Trouvé pour 100 : C, 68,30; H, 4,96; N, 14,72. Calculé : C, 68,81; H, 4,65; N, 15,05.

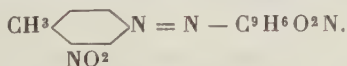
ORTHONITROPARATOLUÈNE-AZOPHÉNYLISOXAZOLONE



Pour préparer ce dérivé, on est parti de la nitrotoluidine (CH³)₍₁₎. (NO²)₍₂₎. (NH²)₍₄₎, fondant à 77°, 5. On obtient ainsi, après recristallisation dans l'acide acétique bouillant, où elles sont extrêmement peu solubles, de fines aiguilles feutrées, très peu denses, colorées en jaune clair, et se dissolvant en jaune dans l'acide sulfurique. Ce corps se décompose à 205°-206°; sa solution alcaline est brune.

Analyse. — Substance, 08, 1218; azote, 17^{cm}³, 2, à 13°, sous 759^{mm}, 4. Trouvé pour 100 : N, 16,85. Calculé pour C¹⁶H¹²O⁴N⁴ : N, 17,26.

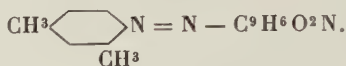
MÉTANITROPARATOLUÈNE-AZOPHÉNYLISOXAZOLONE



Isomère du précédent composé, sa production a lieu avec la nitrotoluidine 1.3.4, fusible à 114°. Il constitue des aiguilles orangé foncé, très hygroscopiques, très peu solubles dans l'acide acétique à froid. Sa solution sulfurique est orangé foncé. Il fond à 213°-215°, en se décomposant.

Analyses. — Substance, 08, 1124; CO², 08, 2435; H²O, 08, 0452.
 — Substance, 08, 1441; azote, 21^{cm}³, 2, à 13°, sous H₀ — *f* = 755^{mm}, 5.
 Trouvé pour 100 : C, 59,08; H, 4,49; N, 17,46. Calculé pour
 C¹⁶H¹²O⁴N⁴ : C, 59,25; H, 3,71; N, 17,26.

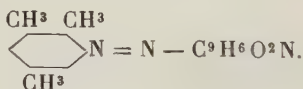
MÉTAXYLÈNE-AZOPHÉNYLISOXAZOLONE



Ce colorant, obtenu avec la *m*-xylidine, cristallise dans un mélange de benzine et d'alcool en belles aiguilles orangées, fondant à 187° en se décomposant. Leur solution benzénique est jaune d'or; l'addition de chlorure stannique produit un précipité rouge orangé. L'acide sulfurique donne une liqueur orangé foncé. Ses solutions alcalines sont jaunes.

Analyses. — Substance, 08, 1072; CO², 08, 2735; H²O, 08, 0514. — Substance, 08, 1625; azote, 19^{cm}³, 7, à 14°, sous H₀ — *f* = 756^{mm}, 6. Trouvé pour 100 : C, 69,58; H, 5,32; N, 14,37. Calculé pour C¹⁷H¹⁵O²N³ : C, 69,62; H, 5,11; N, 14,33.

PSEUDO-CUMÈNE-AZOPHÉNYLISOXAZOLONE



Ce produit se présente sous deux formes, l'une de couleur rouge, l'autre ayant une coloration jaune orangé, ce dernier ayant une solubilité un peu supérieure à celle du composé rouge.

Lorsqu'on fait cristalliser, à plusieurs reprises, le produit brut de la réaction dans un mélange d'alcool et de benzène, il se dépose un mélange d'aiguilles jaunes et d'aiguilles rouges. Par redissolution dans l'acide

acétique chaud, ou dans le benzène, on élimine les aiguilles jaunes, tandis que les aiguilles rouges se déposent les premières ou restent en partie insolubles. Celles-ci fondent à 215°-216° et présentent la composition prévue par la théorie.

Quant au produit jaune, dont la coloration varie, selon les fractions, du jaune à l'orangé, il se transforme, lorsqu'on le chauffe vers 160°, en dérivé rouge, fondant à 215°.

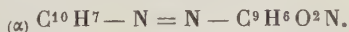
Enfin, la variété rouge peut être changée en variété jaune par dissolution dans la potasse alcoolique : cette transformation a lieu par neutralisation de la solution alcaline, soit par H Cl, soit par CO².

Analyse de l'azoïque rouge. — Substance, 0^g, 1248; CO², 0^g, 3220; H²O, 0^g, 0647. — Substance, 0^g, 0947; azote, 11^{cm}³, 6, à 18°, sous H₀ — *f* = 744^{mm}. Trouvé pour 100 : C, 70,36; H, 5,76; N, 14,07. Calculé pour C¹⁸H¹⁷O²N³ : C, 70,35; H, 5,53; N, 13,68.

Analyse de l'azoïque jaune. — Substance, 0^g, 1298; azote, 15^{cm}³, 6, à 16°, sous H₀ — *f* = 744^{mm}, 1. Trouvé pour 100 : N, 13,92. Calculé pour C¹⁸H¹⁷O²N³ : 13,68.

Le pseudo-cumène-azophénylisoxazolone se dissout en jaune dans la pyridine; avec l'acide trichloracétique, il fournit une solution orangée; celle donnée par l'acide perchlorique est rouge orangé; avec l'acide sulfurique, elle est rouge. Le chlorure stannique produit un précipité rouge éosine.

α-NAPHTALÈNE-AZOPHÉNYLISOXAZOLONE

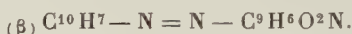


Cet azoïque est constitué par de fines aiguilles brun orangé clair, peu solubles dans l'acide acétique et l'alcool; sa solution dans le benzène, où il est facilement soluble,

est colorée en jaune orangé. Il fond, en se décomposant, à 172°-173°. Le chlorure stannique, en solution chloroformique, donne un précipité rouge violet foncé. Avec l'acide sulfurique concentré, on obtient une solution violet rouge. L'acide perchlorique donne une liqueur rouge orangé.

Analyses. — Substance, 0^g, 1195; CO², 0^g, 3144; H²O, 0^g, 0461. — Substance, 0^g, 1370; azote, 15^{cm}³, 2, à 15°, sous H₀ — *f* = 758^{mm}, 1. Trouvé pour 100 : C, 71,76; H, 4,28; N, 13,12. Calculé pour C¹⁰H¹³O²N³ : C, 72,38; H, 4,12; N, 13,33.

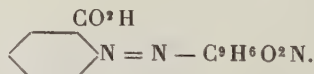
β-NAPHTALÈNE-AZOPHÉNYLISOXAZOLONE



Le colorant isomère du précédent dérivé cristallise dans l'acide acétique en fines aiguilles jaune foncé fondant à 202°-203°, en se décomposant. Il est très soluble dans le benzène, le chloroforme et l'éther acétique; la solution fournie par l'acide sulfurique concentré est rouge bordeaux; sa combinaison chlorostannique est rouge brique; l'acide perchlorique produit une coloration orangée.

Analyses. — Substance, 0^g, 1374; CO², 0^g, 3624; H²O, 0^g, 0479. — Substance, 0^g, 1715; azote, 20^{cm}³, à 16°, sous H₀ — *f* = 756^{mm}, 1. Trouvé pour 100 : C, 71,95; H, 3,87; N, 13,70. Calculé pour C¹⁹H¹³O²N³ : C, 72,38; H, 4,12; N, 13,33.

ACIDE BENZÈNE-AZOPHÉNYLISOXAZOLONE-ORTHO-CARBONIQUE

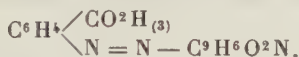


L'acide anthranilique diazoté fournit, avec la phényl-isoxazolone, un colorant qui, après cristallisation dans l'acide acétique, fond vers 245°, en se décomposant. Ce sont des aiguilles jaune clair, peu solubles dans l'alcool

à froid, très solubles à chaud, solubles en jaune foncé dans les alcalis. L'acide sulfurique concentré les dissout en jaune.

Analyses. — Substance, 0^g, 1248; CO², 0^g, 2831; H²O, 0^g, 0413.
— Substance, 0^g, 1678; azote, 19^{cm³}, 3, à 12°, sous H₀ — *f* = 760^{mm}, 5.
Trouvé pour 100 : C, 61,87; H, 3,67; N, 13,79. Calculé pour C¹⁶H¹¹O⁴N³ : C, 62,13; H, 3,55; N, 13,59.

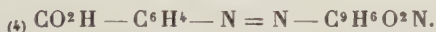
ACIDE BENZÈNE-AZOPHÉNYLISOXAZOLONE-MÉTA-CARBONIQUE



L'isomère *méta* possède des propriétés analogues. L'acide acétique l'abandonne en aiguilles jaunes, donnant une solution jaune avec l'acide sulfurique concentré. Il fond vers 260°-262° en se décomposant.

Analyses. — Substance, 0^g, 1576; CO², 0^g, 3572; H²O, 0^g, 0542.
— Substance, 0^g, 1868; azote, 22^{cm³}, à 15°, sous H₀ — *f* = 751^{mm}, 6.
Trouvé pour 100 : C, 61,81; H, 3,82; N, 13,81. Calculé pour C¹⁶H¹¹O⁴N³ : C, 62,13; H, 3,55; N, 13,59.

ACIDE BENZÈNE-AZOPHÉNYLISOXAZOLONE-PARACARBONIQUE

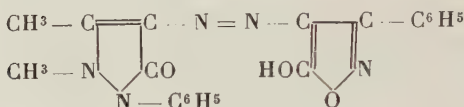


Ce troisième isomère de position constitue des aiguilles jaune clair, fournissant une solution jaune avec l'acide sulfurique. Il fond vers 290° en se décomposant.

Analyse. — Substance, 0^g, 1335; azote, 15^{cm³}, 7, à 19°, sous H₀ — *f* = 751^{mm}, 5. Trouvé pour 100 : N, 13,60. Calculé pour C¹⁶H¹¹O⁴N³ : N, 13,59.

Ces trois dérivés, par suite de la présence dans leur molécule d'un groupe carboxyle, possèdent une faible affinité pour les fibres animales. En bain acétique, ils teignent la soie et la laine en nuances jaunes très claires, mais peu résistantes.

ANTIPYRYL-AZOPHÉNYLISOXAZOLONE



A l'aide de l'amino-antipyrine, dont les propriétés se rapprochent de celles des amines aromatiques par le fait qu'elle se laisse diazoter ⁽¹⁾, j'ai préparé un dérivé azoïque mixte des groupes de la pyrazolone et de l'isoxazalone. Ce produit diffère d'un acide rubazonique par l'existence d'un second atome d'azote unissant les deux noyaux hétérocycliques.

Il cristallise de sa solution dans l'acide acétique bouillant en belles aiguilles rouge foncé, présentant l'aspect et la coloration d'un acide rubazonique, et qui fondent à 196°-197° en se décomposant.

Peu soluble dans l'alcool ou l'acide acétique, ce corps est très soluble dans le chloroforme, moins dans le benzène : ses solutions sont orangées. Avec la potasse, il donne un sel peu soluble, jaune clair, décomposable même par l'action de CO²; la couleur jaune vire au rouge, en abandonnant l'azoïque primitif. L'acide sulfurique donne une solution jaune foncé; avec le chlorure stannique, on obtient un précipité jaune.

Analyse. — Substance, 05, 1291; azote, 20^{cm}³, 5, à 14°, sous H₀ — *f* = 738^{mm}, 7. Trouvé pour 100 : N, 18,36. Calculé pour C²⁰H¹⁷O³N⁵ : N, 18,66.

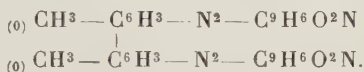
DIPHÉNYLE-DISAZO-*bis*-PHÉNYLISOXAZOLONE

Ce disazoïque se prépare par union de la tétrazobenzidine avec 2^{mol} de phénylisoxazalone. Le composé

(1) KNORR et STOLZ, *Annalen*, t. CCXCIII, 1896, p. 67.

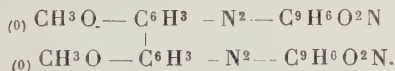
rouge obtenu dans la réaction est insoluble dans les dissolvants organiques usuels; on le fait cristalliser dans l'éther benzoïque bouillant. Il se dépose à l'état de poudre microcristalline rouge brique, très peu soluble en jaune dans l'aniline, la pyridine ou le tétrachlorure d'acétylène bouillants, et se décomposant au-dessus de 300°. L'acide sulfurique concentré produit une solution rouge violet; le chlorure stannique donne une combinaison violacée.

Analyse. — Substance, 0^g,2342; azote, 31^{cm}³,7, à 18°, sous H₀ — *f* = 752^{mm},4. Trouvé pour 100 : N, 15,73. Calculé pour C³⁰H²⁰O⁴N⁶ : N, 15,90.

DITOLYLE-DISAZO-*bis*-PHÉNYLISOXAZOLONE

Homologue du composé précédent, il s'obtient à l'aide de l'orthotolidine et présente des propriétés semblables; sa coloration est rouge carmin.

Analyse. — Substance, 0^g,1045; azote, 13^{cm}³,3, à 16°, sous H₀ — *f* = 750^{mm},5. Trouvé pour 100 : N, 14,85. Calculé pour C³²H²⁴O⁴N⁶ : N, 15,10.

DIMÉTHOXYDIPHÉNYLE-DISAZO-*bis*-PHÉNYLISOXAZOLONE

L'azoïque dérivé de la dianisidine est coloré en rouge violet; il est très peu soluble dans tous les solvants organiques et donne une solution violet bleuâtre dans l'acide sulfurique concentré.

Analyse. — Substance, 0^g,1324; azote, 15^{cm}³,95, à 15°, sous H₀ — *f* = 746^{mm},1. Trouvé pour 100 : N, 14,02. Calculé pour C³²H²⁴O⁶N⁶ : N, 14,28.

QUATRIÈME PARTIE.

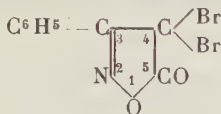
DIBROMOPHÉNYLISOXAZOLONE ET DÉRIVÉS.

Les tentatives effectuées pour préparer la *cétophényl-isoxazolone* ont été infructueuses, comme on l'a indiqué dans la seconde Partie. Il eût cependant été désirable d'obtenir ce composé, notamment pour élucider la question de l'identité possible de ses hydrazones avec les dérivés azoïques mixtes de la *phénylisoxazolone*.

J'ai abordé ce même problème par une voie détournée, en employant, à la place de cette cétone, le dérivé dibromé correspondant. On sait, en effet, que les dérivés dihalogénés des acétones peuvent remplacer ces dernières dans beaucoup de leurs réactions. Or, les composés possédant dans leur molécule un groupe CH^2 négatif jouissent justement de la faculté de pouvoir substituer directement leurs atomes d'hydrogène par le brome. Cette propriété appartient également à la *phénylisoxazolone*.

Dans la *dibromophénylisoxazolone*, les deux atomes de brome sont doués d'une très grande mobilité, et peuvent être éliminés facilement par divers agents. Ce corps se prête ainsi à des réactions variées : action des hydrazines, de l'hydroxylamine, etc. J'étudierai quelques exemples de ces transformations.

CHAPITRE I.

Préparation et propriétés
de la dibromo-4.4-phénylisoxazolone.

I. — PRÉPARATION.

On dissout à chaud 16^g de phénylisoxazolone dans environ 100^g d'acide acétique cristallisable, puis on refroidit rapidement la solution dans la glace; la phénylisoxazolone se précipite en cristaux extrêmement fins. On ajoute alors, à basse température, et par petites portions, 34^g de brome, soit un léger excès, dilués dans 30^{cm}³ à 40^{cm}³ d'acide acétique. Il se dégage de l'acide bromhydrique, et la phénylisoxazolone entre peu à peu en solution. Lorsque tout le brome est ajouté, on obtient finalement une liqueur légèrement colorée en jaune ou en orangé. On la maintient dans la glace pendant quelques heures; le plus souvent, dans ces conditions, le dérivé bromé cristallise partiellement. On verse le tout dans l'eau glacée; il se produit un trouble laiteux, et, au bout de quelques instants, il se précipite une masse cristalline qui est recueillie, lavée à l'eau et séchée dans le vide, sur la potasse. On purifie ce composé par cristallisations dans un mélange d'éther ordinaire et d'éther de pétrole, ou dans le chloroforme additionné d'éther de pétrole.

On peut effectuer aussi la bromuration dans le chloroforme, et isoler le bromure par concentration à basse température ou par évaporation spontanée. L'huile lourde qui se sépare, lavée à l'eau, est ensuite abandonnée sur la potasse, dans le vide, jusqu'à cristallisation, ou bien encore, préalablement amorcée.

Le rendement est d'environ 90 à 95 pour 100 de la théorie.

Analyse. — I. Substance, 0^g,1664; Ag Br, 0^g,1962. — II. Substance, 0^g,2087; Ag Br, 0^g,2454. Trouvé pour 100 : Br, I. 50,17; II. 50,03. Calculé pour C⁹H⁵O²N Br² : Br, 50,15.

II. — PROPRIÉTÉS DE LA DIBROMOPHÉNYLISOXAZOLONE.

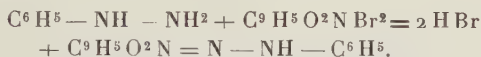
La dibromo-4.4-phénylisoxazolone cristallise dans l'acide acétique ou dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, en aiguilles prismatiques incolores, fondant à 76°-77°, sans se décomposer. Par évaporation lente de ses solutions, on peut l'obtenir en beaux cristaux hexagonaux très réfringents. Elle est très peu soluble dans l'eau; l'eau bouillante la décompose partiellement; sous l'influence des alcalis, elle se transforme en une résine jaune, incristallisable. Chauffé au-dessus de son point de fusion pendant quelque temps, le produit s'altère et perd du brome. Presque insoluble dans l'éther de pétrole, ce dérivé se dissout notablement, à froid, dans l'alcool ou l'acide acétique, très facilement à chaud. Il est très soluble dans l'acétone, l'éther, le benzène, le chloroforme ou l'éther acétique.

Dans le but de remplacer le brome par l'oxygène, et d'obtenir ainsi la cétone, j'ai traité une solution acétique de ce dibromure par l'acétate de plomb. Au bout de quelque temps, il se précipite du bromure de plomb. Après séparation de celui-ci et précipitation par l'eau, il se forme une huile jaune, incristallisable, contenant une très grande proportion de benzonitrile : je n'ai pu isoler la cétophénylisoxazolone par ce procédé.

ACTION DE LA PHÉNYLHYDRAZINE. — La phénylhydrazine réagit énergiquement sur la dibromophénylisoxazolone. On dissout 3^{mol} de phénylhydrazine dans l'alcool, on y

ajoute, par petites portions, en évitant une trop grande élévation de température, 1^{mol} de dibromure, également en solution alcoolique. On constate aussitôt une coloration jaune intense, et au bout de quelques instants, on observe la formation d'un précipité. Celui-ci étant essoré, l'addition d'eau aux eaux mères produit une nouvelle précipitation. Le corps jaune recueilli fond vers 164°, on le purifie par cristallisation dans l'acide acétique. Cette hydrazone fond alors à 166°; elle est *identique* au *benzène-azophénylisoxazolone*. Le mélange des deux corps fond à la même température.

Il s'est donc fait la réaction suivante :



L'acide bromhydrique passe à l'état de bromhydrate de phénylhydrazine.

On peut effectuer la même expérience dans d'autres conditions, par exemple en milieu acétique, en présence d'acétate de sodium, ou en milieu étheré ou chloroformique. On obtient le même résultat. Le rendement est voisin de la théorie.

Je n'ai pas observé la production d'autre composé que le benzène-azophénylisoxazolone. Selon Hantzsch et Kraft, et Overton, l'action des hydrazines sur certains chlorures de cétones conduit quelquefois à la formation de deux hydrazones, que les auteurs considèrent comme des stéréo-isomères (1).

La formation d'une hydrazone identique au benzène-azophénylisoxazolone démontre que, dans le dérivé dibromé, les deux atomes de brome sont bien rattachés à l'atome de carbone 4, comme l'admet la formule précédente.

(1) HANTZSCH et KRAFT, *D. ch. G.*, t. XXIV, 1891, p. 3525. — HANTZSCH, *Ibid.*, t. XXVI, p. 9. — OVERTON, *Ibid.*, t. XXVI, 1893, p. 18.

ACTION DE LA PARANITROPHÉNYLHYDRAZINE. — En remplaçant, dans l'expérience précédente, la phénylhydrazine par la paranitrophénylhydrazine, on observe les mêmes phénomènes, et il y a précipitation d'une *paranitrophénylhydrazone*. Ce corps, recristallisé dans l'acétone, fond à 224°-225° en se décomposant : il présente toutes les propriétés du *p*-nitrobenzène-azophénylisoxazolone, $C^{15}H^{10}O^4N^4$. On peut donc lui attribuer la formule $C^9H^5O^2N : N.NH.C^6H^4.NO^2$.

Les *azoïques mixtes* dérivant de la phénylisoxazolone ne se différencient donc pas des *hydrazones* correspondantes. La discussion de leur constitution sera faite dans un Chapitre suivant.

ACTION DES HYDRAZINES SUBSTITUÉES.

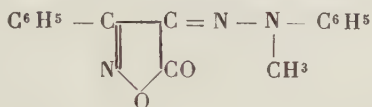
J'ai cru intéressant d'étudier l'action des hydrazines substituées dissymétriques, de la forme $R - NR' - NH^2$, sur la dibromophénylisoxazolone, dans le projet d'obtenir des hydrazones substituées à l'azote. On a vu dans la seconde Partie que de tels composés ne peuvent être préparés par condensation des nitrosamines, substituées à l'azote, avec la phénylisoxazolone. Les expériences ont porté sur la *méthylphénylhydrazine asymétrique*, la *benzylphénylhydrazine asymétrique* et enfin la *benzoylphénylhydrazine asymétrique*.

ACTION DE LA MÉTHYLPHÉNYLHYDRAZINE ASYMÉTRIQUE.
MÉTHYLPHÉNYLHYDRAZONE $C^{16}H^{13}O^2N^3$. — 3^g,2 de dibromophénylisoxazolone sont dissous dans 40^{cm³} d'alcool à 95°. On verse peu à peu dans cette solution, en refroidissant, 3^g,7 de méthylphénylhydrazine, diluée dans 25^{cm³} d'alcool. La liqueur prend une coloration orangée, puis, lorsque toute l'hydrazine est ajoutée, on chauffe quelques instants au bain-marie. Par refroidissement, il cristallise un com-

posé jaune orangé, peu soluble dans l'alcool. Poids recueilli : 2^g,4 (Théorie : 2^g,7).

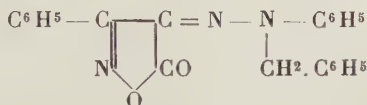
Cristallisé dans l'alcool ou l'acide acétique, où il est peu soluble à froid, il se présente en fines aiguilles orangées, fondant sans décomposition à 148°. Il se dissout aisément dans l'éther ou l'éther acétique. Il est insoluble dans les alcalis.

L'analyse correspond à la formule $C^{16}H^{13}O^2N^3$, c'est-à-dire à celle d'une *méthylphénylhydrazone*



Analyses. — Substance, 0^g,1013; CO², 0^g,2554; H²O, 0^g,0475. — Substance, 0^g,1193; azote, 16^{cm}³,3, à 23°,5, sous H₀—f=731^{mm},6. Trouvé pour 100 : C, 68,76; H, 5,21; N, 15,14. Calculé pour C¹⁶N³O²N³ : C, 68,81; H, 4,66; N, 15,05.

ACTION DE LA BENZYLPHÉNYLHYDRAZINE ASYMÉTRIQUE.
BENZYLPHÉNYLHYDRAZONE C²²H¹⁷O²N³.



La benzylphénylhydrazone se produit, dans des conditions analogues à celles indiquées pour la formation de la méthylphénylhydrazone, au moyen de la *benzylphénylhydrazine asymétrique*. Par recristallisation dans l'acide acétique, elle fournit de belles aiguilles prismatiques jaunes, fondant sans décomposition à 126°-127°. Elle est assez soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther, l'acétone, le chloroforme ou la benzine, insoluble dans l'éther de pétrole. L'acide sulfurique concentré la dissout en jaune foncé. Elle n'est pas soluble dans les alcalis.

Analyses. — Substance, 0^g, 1299; CO², 0^g, 3546; H²O, 0^g, 0655. — Substance, 0^g, 1136; azote, 12^{cm}³, 3, à 20°, sous H₀ — $f = 733^{\text{mm}}$, 8. Trouvé pour 100 : C, 74,45; H, 5,60; N, 12,18. Calculé pour C²²H¹⁷O²N³ : C, 74,36; H, 4,78; N, 11,83.

ACTION DE LA BENZOYLPHÉNYLHYDRAZINE ASYMÉTRIQUE. — Une solution alcoolique tiède de dibromophényl-isoxazolone est traitée par une solution de *benzoylphénylhydrazine*, en présence d'acétate de sodium. Il se produit une coloration jaune, et il se précipite un corps cristallisé, fondant en se décomposant à 163°-164°. Une recristallisation dans l'alcool amène le point de fusion à 166° : c'est du *benzène-azophénylisoxazolone*. La benzoylphénylhydrazone n'offre donc pas une stabilité suffisante pour permettre de l'isoler; le groupe benzoyle a été détaché dans la réaction, à l'état d'acide benzoïque, dont on peut constater l'existence dans les eaux mères alcooliques.

Analyse. — Substance, 0^g, 1036; azote, 14^{cm}³, 5, à 20°, sous H₀ — $f = 745^{\text{mm}}$, 1. Trouvé pour 100 : N, 15,99. Calculé pour C¹⁵H¹¹O²N³ : N, 15,85. La formation d'une benzoylhydrazone exigerait N, 11,38.

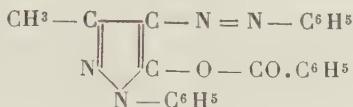
Des expériences effectuées en faisant varier les conditions de la réaction ont conduit à des résultats identiques.

On doit rapprocher ce fait de celui signalé à propos du benzène-azophénylisoxazolone. Je rappelle, en effet, que je n'ai pu réussir à préparer directement un dérivé benzoylé de cet azoïque. Si donc cet éther benzoïque est capable d'exister, il doit posséder une très grande instabilité et se saponifier très facilement.

Cette manière de voir trouve un appui dans les recherches de K. Auwers (1) sur le benzène-azophénylméthylpyrazolone. Ce savant a réussi à obtenir un dérivé benzoylé de cet azoïque; le même composé s'est formé par l'action de la benzoylphénylhydrazine sur la phénylméthylcé-

(1) K. AUWERS, *Annalen*, t. CCCLXXVIII, 1910, p. 221.

topyrazolone, mais il est très instable et perd facilement son groupe $\text{CO}—\text{C}^6\text{H}_5$. Selon Auwers, il s'agirait d'un éther O-benzoylé :



la N-benzoylphénylhydrazone se transposant, aussitôt formée, en dérivé à l'oxygène. Dans le cas de la phényl-isoxazolone, il n'est nullement surprenant qu'un éther benzoïque de cette nature puisse être encore plus facilement décomposable.

J'ai fait agir, en outre, l'hydrazine sur la dibromophénylisoxazolone : il se produit des résines brunes, incristallisables, d'où aucun produit défini n'a pu être retiré.

ACTION DE LA SEMICARBAZIDE. SEMICARBAZONE $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{O}^3\text{N}^4$. — La dibromophénylisoxazolone et le chlorhydrate de semicarbazide, en solution dans l'alcool dilué et en présence d'acétate de sodium, conduisent à une *semicarbazone*. On tiédit le mélange des deux composants au bain-marie; il se précipite un composé jaune au bout de quelques instants. On l'essore, le lave à l'alcool et l'éther, et on le fait cristalliser à deux reprises dans l'acide acétique.

Cette *semicarbazone*, $\text{C}^9\text{H}^5\text{O}^2\text{N} : \text{N}—\text{NH}—\text{CO}—\text{NH}^2$, constitue de fines aiguilles jaune pâle, se décomposant vers $230-232^\circ$; peu soluble dans l'alcool ou l'acide acétique, elle se dissout facilement dans l'éther acétique.

Analyse. — Substance, $0^g,0890$; azote, $19^{\text{cm}^3}, 2$, à 17° , sous $\text{H}_0—f=733^{\text{mm}}, 4$. Trouvé pour 100 : N, 24,51. Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{O}^3\text{N}^4$: N, 24,14.

ACTION DE L'HYDROXYLAMINE.

Oxime $\text{C}^9\text{H}^6\text{O}^3\text{N}^2$. — Une solution alcoolique d'hydroxylamine réagit, au bain-marie, en présence d'acétate de

sodium, sur la dibromophénylisoxazolone. Après concentration de la liqueur alcoolique dans le vide, on isole des cristaux, souillés par une résine brunâtre. On les purifie par dissolution dans le bicarbonate de sodium; la liqueur rouge provenant de ce traitement est neutralisée par un acide, qui reprécipite l'oxime. On la purifie finalement par dissolution dans l'éther bouillant, auquel on ajoute du benzène bouillant. Il cristallise ainsi des feuilletts jaune clair, fondant à 163°-165° (en tube capillaire) et à 176° sur le bain de mercure, en se décomposant. Ce produit est identique à l'*oximino-phénylisoxazolone* ou *isonitroso-phénylisoxazolone*, mais Claisen et Zedel ont indiqué un point de fusion différent pour ce composé.

Analyses. — Substance, 0^g,2584; CO², 0^g,5389; H²O, 0^g,0814. — Substance, 0^g,2477; azote, 31^{cm}³, 3, à 17°, sous H₀ — *f* = 753^{mm}, 2. Trouvé pour 100 : C, 56,88; H, 3,50; N, 14,75. Calculé pour C⁹H⁶O³N² : C, 56,84; H, 3,16; N, 14,74.

Je signale en terminant que toutes les réactions de la dibromophénylisoxazolone sont accompagnées de la production d'une petite quantité d'un composé à odeur piquante, rappelant de très près celle de la phénylcarbylamine.

CHAPITRE II.

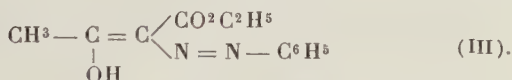
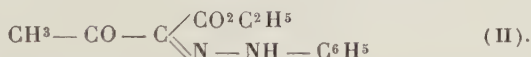
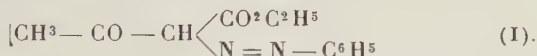
Sur la constitution des azo-dérivés de la phénylisoxazolone.

Les résultats acquis dans le précédent Chapitre démontrent expérimentalement l'identité des hydrazones, dérivant de la dibromophénylisoxazolone, et des azoïques mixtes de la phénylisoxazolone. Ils posent le problème de la constitution de ces composés.

Claisen et Zedel ont indiqué deux formules tautomères pour représenter le *benzène-azophénylisoxazolone* : la première étant celle d'une hydrazone la seconde, celle

d'un véritable azoïque. Je les ai reproduites au début de la troisième Partie. Elles correspondent à celles alors réservées par Knorr pour le benzène-azophénylméthylpyrazolone. Ce savant avait primitivement envisagé ce corps comme un azoïque ⁽¹⁾. Quelques années plus tard, sous l'influence des travaux de Japp et Klingemann ⁽²⁾, il le considéra comme l'hydrazone de la céto-phénylméthylpyrazolone. Il avait, entre temps, reconnu son identité avec le produit obtenu en dédoublant l'acide rubazonique par la phénylhydrazine ⁽³⁾.

Cette question, en réalité, était intimement liée à la nature même des *azoïques mixtes* : sous ce nom, on a désigné les dérivés provenant de la combinaison des diazoïques avec l'éther acétylacétique et les composés analogues, contenant un groupe CH² négatif. L'éther benzène-azo-acétylacétique, découvert en 1877 par Victor Meyer ⁽⁴⁾, avait d'abord été regardé comme un azoïque (I) par ce chimiste :



Mais dix années après, Richard Meyer montra l'identité de l'éther benzène-azomalonique avec la phénylhydrazone mésoxalique ⁽⁵⁾. D'autre part, dans l'action du di-

⁽¹⁾ L. KNORR, *Annalen*, t. CCXXXVIII, 1887, p. 183.

⁽²⁾ JAPP et KLINGEMANN, *D. ch. G.*, t. XX, 1887, p. 2942 et 3284; *Journ. chem. Soc.*, t. LIII, 1888, p. 529.

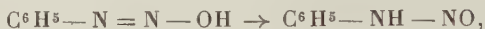
⁽³⁾ KNORR, *D. ch. G.*, t. XXI, 1888, p. 1201.

⁽⁴⁾ VICTOR MEYER, *D. ch. G.*, t. X, 1877, p. 2075.

⁽⁵⁾ RICHARD MEYER, *Chem. Zeit.*, 1887, p. 836; *D. ch. G.*, t. XXI, 1888, p. 1118; *Ibid.*, t. XXIV, 1891, p. 1241.

azobenzène sur l'éther méthylacétylacétique, Japp et Klingemann (*loc. cit.*) observèrent la production, non pas d'un éther azo-acétylacétique substitué, comme l'eût exigé une constitution azoïque, mais, au contraire, de l'hydrazone pyruvique, le groupe acétyle ayant été ainsi éliminé. Comme conséquence de ces résultats, Victor Meyer adopta dès lors la constitution hydrazonique (II) ⁽¹⁾.

Ceci revient à admettre, soit que le diazoïque réagit sous la forme tautomère nitrosamine



soit, hypothèse plus vraisemblable et généralement acceptée, qu'il se produit, dans l'azoïque primitivement formé, la migration d'un atome d'hydrogène du carbone à l'azote.

Depuis cette époque, divers arguments ont été préconisés en faveur de chacune de ces conceptions.

En 1899, Carl Bülow ⁽²⁾ a proposé une nouvelle formule azoïque (III). Selon cet auteur, en effet, l'éther β cétonique réagit, avec le diazoïque, sous sa forme énolique. Cette hypothèse semble, du reste, confirmée par les recherches plus récentes de Otto Dimroth et Hartmann ⁽³⁾ et par celles de Kurt Meyer ⁽⁴⁾. Seules, les formes énoliques des composés desmotropes seraient capables, d'après eux, de se combiner aux diazoïques. Mais, si l'on admet ce fait comme démontré, il n'en résulte pas nécessairement, pour le produit final de la réaction, une constitution azoïque.

⁽¹⁾ Victor MEYER, *D. ch. G.*, t. XXI, 1888, p. 11.

⁽²⁾ C. BÜLOW, *D. ch. G.*, t. XXXII, 1899, p. 199.

⁽³⁾ DIMROTH, *D. ch. G.*, t. XL, 1907, p. 2404. — DIMROTH et HARTMANN, *Ibid.*, t. XL, 1907, p. 4460; t. XLI, 1908, p. 4012.

⁽⁴⁾ Kurt MEYER, *Annalen*, t. CCCLXXIX, 1911, p. 59; *D. ch. G.*, t. XLIV, 1911, p. 2730.

La découverte des éthers α - β dicétoniques a apporté un nouvel appui aux partisans de la formule hydrazonique. L'action de la phénylhydrazine sur l'éther dicétobutyrique conduit, en effet, d'après M. Wahl, à la phénylhydrazophénylméthylpyrazolone; ce composé s'obtient également, selon Japp et Klingemann (*loc. cit.*), en traitant l'éther benzène-azo-acétylacétique par la phénylhydrazine. M. Wahl a en outre établi l'identité des hydrazones benzoylgyoxyliques et des éthers azobenzoylacétiques ⁽¹⁾.

On a fait des observations du même genre concernant les composés hétérocycliques. Les hydrazones de la cétophénylméthylpyrazolone et de la cétodiphénylpyrazolone sont identiques aux azoïques respectifs ⁽²⁾. La phénylhydrazone de l'alloxane ne se distingue pas de l'acide benzène-azobarbiturique ⁽³⁾; il en est de même de la thionaphtène-quinone- α -phénylhydrazone et du benzène-azo-oxythionaphtène ⁽⁴⁾, de l'antraquinone phénylhydrazone et du benzène-azo-anthranol ⁽⁵⁾.

Cependant, MM. Bülow et Haas considèrent les azopyrazolones comme de véritables composés *ortho-oxy-azoïques*; ils se basent notamment sur leur décomposition par l'acide nitrique, ce réactif fournissant un sel de diazoïque ⁽⁶⁾. M. K. Auwers, à la suite de ses recherches sur le benzène-azophénylméthylpyrazolone, conclut égale-

⁽¹⁾ A. WAHL, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXXIII, 1905, p. 495; *Ibid.*, 4^e série, t. I, 1907, p. 729.

⁽²⁾ SACHS et BARSCHALL, *D. ch. G.*, t. XXXV, 1902, p. 1437. — SACHS et BECHERESCU, *Ibid.*, t. XXXVI, 1903, p. 1135.

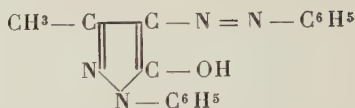
⁽³⁾ O. KÜHLING, *Ibid.*, t. XXIV, 1891, p. 4140; t. XXXI, 1898, p. 1972.

⁽⁴⁾ K. AUWERS, *Annalen*, t. CCCLXXXI, 1911, p. 290.

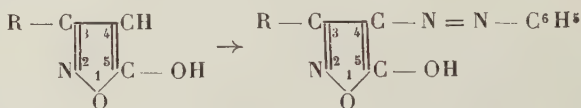
⁽⁵⁾ KAUFLEDER et SUCHANNEK, *D. ch. G.*, t. XL, 1907, p. 518. — K. MEYER et ZAHN, *Annalen*, t. CCCXCVI, 1913, p. 158.

⁽⁶⁾ BÜLOW et HAAS, *D. ch. G.*, t. XLIII, 1910, p. 2647.

ment à la même formule ⁽¹⁾ :



Relativement aux azoïques de la méthylisoxazolone, MM. Bülow et Hecking ⁽²⁾ leur attribuent, pour des raisons du même ordre, une constitution analogue, l'isoxazolone étant, pour ces auteurs, un véritable phénol hétérocyclique, l'*hydroxy-5-isoxazol* :



De cette façon, on expliquerait la solubilité de ces composés dans les alcalis, sans être obligé d'admettre, avec Schiff et Viciani ⁽³⁾, une ouverture préalable du cycle.

J'ai pensé pouvoir apporter une contribution à la question, du moins en ce qui concerne les azoïques de la phénylisoxazolone. Les dérivés acylés du benzène-azo-phénylisoxazolone n'ayant pu être préparés, j'ai effectué la méthylation de ce composé.

MÉTHYLATION DU BENZÈNE-AZOPHÉNYLISOXAZOLONE.

Les méthodes usuelles de méthylation, c'est-à-dire l'action de l'iodure de méthyle, en présence de méthylate de sodium, ou bien le traitement de l'azoïque par le sulfate de méthyle, en milieu alcalin, n'ont pas donné de résultats satisfaisants : le corps primitif reste en majeure partie inattaqué, et il a été impossible d'isoler un dérivé méthylé en quantité appréciable. J'ai substitué alors,

⁽¹⁾ K. AUWERS, *Annalen*, t. CCCLXXVIII, 1911, p. 218.

⁽²⁾ BÜLOW et HECKING, *D. ch. G.*, t. XLIV, 1911, p. 238.

⁽³⁾ SCHIFF et VICIANI, *D. ch. G.*, t. XXX, 1897, p. 1163.

aux moyens précédents, l'emploi du diazométhane. Ce procédé, particulièrement énergique, offre, dans le cas actuel, un intérêt considérable : il agit, en effet, directement à froid, sans l'intervention d'aucun réactif. Dans ces conditions, on pourra espérer éviter toute transposition moléculaire.

Le diazométhane a été obtenu en décomposant 5^g de nitrosométhyluréthane par la potasse méthylalcoolique, en milieu étheré, et distillant l'éther, suivant les prescriptions indiquées par v. Pechmann ⁽¹⁾. On opère dans un appareil parfaitement sec et clos. La solution étherée de diazométhane est recueillie directement dans un ballon refroidi, lequel contient 25,5 de benzène-azophénylisoxazolone, partiellement dissous dans l'éther anhydre. Dès que la liqueur étherée arrive dans le récipient contenant l'azoïque mixte, on constate un changement marqué de la coloration, laquelle passe à l'orangé foncé, et de l'azote se dégage abondamment. En même temps, l'azoïque en suspension dans le liquide entre rapidement en dissolution. L'opération terminée, il se dépose, au bout de quelques instants, des cristaux orangé foncé; on les recueille et on laisse évaporer spontanément la solution mère étherée. Le résidu ne tarde pas à cristalliser : il est constitué par un mélange du composé orangé avec un corps jaune clair. On sépare les deux produits par traitement à l'acétone et à l'éther acétique, dans lesquels le produit orangé est beaucoup moins soluble. On fait recristalliser ce dernier à plusieurs reprises dans un mélange de benzène et d'alcool. On isole ainsi de beaux cristaux orangés très réfringents, à reflets brillants, qui fondent à 148°-149° sans décomposition. Ce dérivé méthylé est identique à la *méthylphénylhydrazone*, provenant de l'action de la phénylisoxazolone dibromée sur la

(1) v. PECHMANN, *D. ch. G.*, t. XXVIII, 1895, p. 856.

méthylphénylhydrazine asymétrique. Le mélange de ces deux substances fond également à 148°.

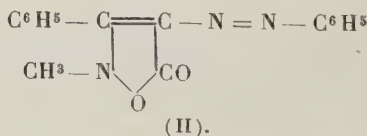
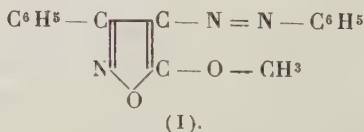
Analyse. — Substance, 0^g, 1396; azote, 18^{cm}³, 2, à 15°, 5, sous H₀ — *f* = 741^{mm}, 9. Trouvé pour 100 : N, 15,06. Calculé pour C¹⁶H¹³O²N³ : N, 15,05.

Ce produit est insoluble dans les alcalis; il est très stable : traité par le zinc et l'acide acétique, on ne constate pas la présence d'aniline dans les produits de la réduction. On doit le considérer comme une *méthylphénylhydrazone*, et lui attribuer la formule indiquée précédemment. Ce corps se forme en quantité prédominante.

Le deuxième produit de méthylation, que j'appellerai *éther méthylique* β, est beaucoup plus soluble dans les solvants usuels que le précédent. Après plusieurs fractionnements, à l'aide d'acétone et d'acétate de méthyle, on l'obtient à l'état pur. Par cristallisation dans l'alcool ou dans l'éther acétique additionné d'éther de pétrole, il se présente en fines aiguilles, d'un jaune très clair, fondant à 88° sans décomposition; ce corps est très soluble dans l'éther, l'acétone et dans l'éther acétique, beaucoup moins dans l'alcool. Il n'est pas soluble dans les alcalis.

Analyse. — Substance, 0^g, 1855; azote, 24^{cm}³, 3, à 17°, sous H₀ — *f* = 744^{mm}, 6. Trouvé pour 100 : N, 15,11. Calculé pour C¹⁶H¹³O²N³ : N, 15,05.

Le dérivé méthylé β peut répondre à l'une ou l'autre des deux formules suivantes :



La faible quantité de matière dont je disposais ne m'a pas permis de décider entre elles; toutefois, le traitement par la potasse à chaud ne semble pas devoir dégager de méthylamine, ce qui impliquerait plutôt la constitution (I).

Ainsi, lors de la méthylation par le diazométhane, on observe la production simultanée de *deux éthers méthylliques*.

On peut donc supposer que l'azoïque générateur est lui-même constitué, tout au moins en solution, par un certain état d'équilibre entre deux formes tautomères, l'une hydrazone, l'autre azoïque. Les azoïques mixtes posséderaient ainsi un atome d'hydrogène mobile, capable d'osciller plus ou moins rapidement de l'une à l'autre de ces positions d'équilibre. Suivant les conditions expérimentales, le déplacement se ferait en faveur de l'un ou l'autre de ces états. Il serait à désirer qu'une vérification de cette hypothèse puisse être apportée par des mesures physico-chimiques directes.

On doit faire observer, en terminant, que Auwers (*loc. cit.*) a rencontré aussi, dans la méthylation des azoïques hétérocycliques de la pyrazolone ou de l'oxythionaphène, la formation de deux éthers méthylliques; mais, comme cette méthylation a été effectuée en présence d'alcali, on peut objecter que ce dernier a pu provoquer partiellement une migration.

CONCLUSIONS.

D'après les précédents résultats, la phénylisoxazolone se montre douée, à un haut degré, de remarquables aptitudes réactionnelles.

Par l'ensemble de ses propriétés, elle vient occuper une place importante parmi les composés hétérocycliques, dits *méthylléniques*, tels que les pyrazolones, l'indoxyle,

l'oxythionaphtène, etc., lesquels possèdent de puissantes affinités.

Comparable à ceux-ci dans de multiples circonstances, la phénylisoxazolone s'en éloigne cependant par diverses particularités. La présence de l'oxygène dans le noyau hétérocyclique imprime, en effet, à la molécule un caractère tout spécial. Il n'est pas sans intérêt, en parvenant au terme de cette étude, de préciser ces analogies et de mettre en évidence, d'autre part, les principales de ces différences.

I. Les aldéhydes aromatiques se condensent, dans des conditions très simples, avec la phénylisoxazolone, donnant ainsi une nouvelle série de matières colorantes, auxquelles j'ai proposé d'attribuer le nom d'*isoxazol-indogénides*. J'ai voulu marquer de la sorte leurs relations étroites avec les indogénides de Baeyer et les autres colorants de constitution voisine.

J'ai recherché les modifications provoquées, dans la coloration, par l'introduction d'*auxochromes* dans la molécule.

J'ai établi, pour ces substances, leur capacité à contracter, avec les sels métalliques et les acides, de véritables combinaisons colorées. L'*halochromie* a été reconnue ainsi comme un phénomène d'ordre général pour les divers groupes d'indogénides.

II. Les *paranitrosamines* aromatiques conduisent à des *azométhines*, caractérisées par leur coloration intense et par leur très grande fragilité. Mais, contrairement à ce qui existe pour des composés analogues, dérivant de molécules voisines, l'hydrolyse de ces azométhines ne permet pas d'obtenir ici une cétone hétérocyclique, par suite de la rupture du noyau.

Sous le nom d'*acides rubazoniques mixtes*, j'ai étudié quelques composés présentant, avec l'acide rubazonique

de Knorr et, d'autre part, avec l'acide purpurique et la murexide, une intéressante similitude de propriétés et de constitution.

III. Les *dérivés azoïques mixtes de la phénylisoxazolone*, grâce à l'introduction du groupe azoïque, possèdent une stabilité assez grande; leurs colorations sont assez variables. J'ai signalé pour ces corps l'existence de l'*halochromie* et, comme conséquence, leur pouvoir additionnel vis-à-vis du chlorure stannique. Enfin, ils ne sont pas susceptibles d'être benzoylés ou acétylés.

IV. A l'aide des hydrazines substituées, la *dibromophénylisoxazolone* permet de préparer les hydrazones de la cétophénylisoxazolone et, en particulier, une *méthylphénylhydrazone*. Il convient de signaler, dans cette série, la non-obtention d'une benzoylphénylhydrazone.

Ces hydrazones, par leur *identité* avec les dérivés azoïques mixtes, amènent ainsi à la discussion de leur constitution. La méthylation du benzène-azophénylisoxazolone par le diazométhane produit simultanément *deux éthers méthyliques isomères*; l'un d'eux est identique à la *méthylphénylhydrazone* précitée. On peut, dès lors, supposer la présence, dans ces composés, d'un atome d'hydrogène essentiellement labile, en état de perpétuelle vibration; il existerait par suite, au moins en solution, un état d'équilibre entre la forme azoïque et la forme hydrazone.

On voit combien l'atome d'oxygène nucléaire apporte de perturbation dans les propriétés de la phénylisoxazolone, en diminuant notablement à la fois sa stabilité et sa capacité réactionnelle ⁽¹⁾.

(1) Voir, pour plus de détails, ma *Thèse de Doctorat*. Paris, 1913 (124 pages in-8°).

ÉTUDE SUR LES SULFITES DOUBLES ALCALINS ET DE MERCURE ;

PAR M. HENRY BAUBIGNY (1).

Comme l'oxyde d'argent Ag^2O et celui de cuivre CuO , l'oxyde de mercure HgO donne un sulfite neutre et des complexes doubles alcalins de ce sel. Comme ceux de cuivre et d'argent, les sulfites de mercure ne jouissent que d'une stabilité relative. Facilement décomposables par la chaleur, ils donnent des sels mercureux, du moins en présence des chlorures, ou mettent même du métal en liberté. Si l'on prolonge quelque peu l'action de la chaleur, la totalité du mercure se sépare, ainsi que l'observait déjà Berthier (2) en 1843, « en traitant une solution de bichlorure de mercure par une quantité suffisante de sulfite d'ammoniaque ».

A tout bien considérer, puisque l'acide dithionique se forme, lors de la décomposition des sulfites d'argent et de cuivre, à la suite de la réduction des oxydes de ces métaux, il semble donc *a priori* que les sulfites de mercure, tout au moins les sels doubles alcalins, doivent être d'excellents générateurs d'acide dithionique, puisque, par réduction, ils peuvent, comme les sels de cuivre, donner des sels d'oxydure ou se transformer, comme les sels d'argent, en perdant leur métal lourd.

Péan de Saint-Gilles (3), qui a préparé à l'état de composé cristallisé, et étudié le sulfite double de sodium et

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. VII, p. 81.

(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XXXVI, 1852, p. 90.

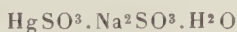
(3) Ce Mémoire fait suite au Mémoire *Recherches sur la formation de l'acide lors de la préparation des sulfites cuivreux*, publié précédemment (*Ann. de Chim.*, 9^e série, p. 201).

de mercure $\text{HgSO}^3.\text{Na}^2\text{SO}^3.\text{H}^2\text{O}$, ne signale comme produit de décomposition de ce sel par l'action de l'eau bouillante, que du sulfate de sodium, du gaz sulfureux et du mercure.

Divers et Shimidza ⁽¹⁾ confirment ces données.

Barth ⁽²⁾, enfin, qui a fait porter ses recherches spécialement sur les sulfites doubles de mercure et de potassium, de mercure et de sodium, tant au point de vue chimique qu'au point de vue physique (étude cryoscopique et détermination des conductibilités électriques de ces sels, dans le but particulier d'établir leur constitution), ne signale également, lors de leur décomposition par l'eau bouillante, que la formation de sulfates alcalins. « Cette décomposition par la chaleur, dit-il, est terminée quantitativement en quelques minutes, et si, par une ébullition prolongée du liquide, on chasse le gaz sulfureux libre, on peut constater que la moitié de l'acide du sel a été transformée en acide sulfurique. »

Ainsi 0^g,385 du sel sodico-mercurique



lui ont donné 0^g,138 de BaSO^4 , alors que la théorie exige 0^g,21193, calculés d'après la réaction :



« Ce phénomène, dit Barth, résulte de l'oxydation, aux dépens de l'autre, de l'un des groupes SO^3 instables, provenant de la décomposition du complexe $\text{Hg}(\text{SO}^3)^2$ qui est l'un des ions formés par la dissociation électrolytique du sel ⁽³⁾. »

(1) *Journ. Chem. Soc.*, t. XLIX, 1886, p. 538.

(2) *Zeit. für phys. Ch.*, t. IX, 1892, p. 176.

(3) Des mesures de conductibilité et de l'étude cryoscopique

Malgré ces données de divers auteurs, j'ai cru cependant utile de vérifier, par une recherche directe, si réellement il ne se forme pas d'acide dithionique lors de la décomposition du sulfite de mercure, tout au moins de ses sels doubles alcalins, c'est-à-dire dans le cas le plus favorable, comme nous l'avons vu dans le cas des sulfites de cuivre et d'argent. Il se pouvait en effet que l'ébullition prolongée à laquelle Barth avait soumis la liqueur pour chasser le gaz sulfureux libre eût eu pour effet de décomposer l'acide dithionique avec production d'acide sulfurique.

Une autre raison qui m'a déterminé à étudier de préférence la décomposition des sulfites doubles est l'observation de Rammelsberg ⁽¹⁾ qui a reconnu que les dithionates mercurieux et mercurique, qu'il a cherché à préparer par l'action directe de l'acide sulfureux sur les oxydes, sont très altérables et se détruisent avec formation d'acide sulfurique.

Comme sulfite double, j'ai choisi celui de sodium plus stable que celui de potassium et surtout que celui d'ammonium qui, même à sec, est assez vite décomposé en noircissant. Il a été préparé selon le procédé de Péan de Saint-Gilles en versant une solution de sublimé dans un excès de sulfite de sodium, cela autant pour éviter la formation de chlorosulfites que pour satisfaire aux

faites par Barth sur les sulfites doubles de mercure et de potassium, ou de mercure et de sodium, il résulte que ces sels en solution se décomposent en trois ions suivant le schéma :



le mercure étant partie constituante de l'anion bivalent $\text{Hg}(\text{SO}^3)^2$. Ces sels peuvent être alors considérés comme ceux d'un acide mercuri-sulfonique $\text{Hg}(\text{SO}^3\text{H})^2$.

(1) *Pogg. Ann.*, t. LVIII, 1843, p. 472.

conditions de formation du sulfite double (1). C'est ce qu'on réalise si, à la solution de 24^g de sulfite de sodium cristallisé (P. M. = 252) dans 60^{cm³} d'eau, on ajoute celle de 6^g de sublimé (P. M. = 271) dans 60^{cm³} d'eau dégourdie. Après avoir fermé le vase et après avoir agité, la solution parfaitement limpide a été abandonnée à elle-même à 18°. Au bout de 15 à 20 minutes sont apparus des cristaux incolores dont la quantité s'est accrue assez vite.

Après essorage, j'ai cru bon d'analyser ces cristaux pour vérifier leur composition. Mis en solution dans l'eau, où ils sont légèrement solubles ($\frac{1}{25}$ d'après Divers et Shimidza), il est aisé d'y reconnaître la présence de l'acide sulfureux et celle de l'oxyde mercurique sans trace d'oxyde mercurieux, en alcalinisant la solution sulfurique d'où l'on a chassé le gaz sulfureux par un courant de gaz carbonique. Le précipité obtenu par la potasse est en effet d'un jaune franc, tandis qu'il est rouge brique si l'on emploie les carbonates alcalins. Le sel ne renferme ni chlore ni acide sulfurique; car, si dans un petit tube de 30^{cm³} de capacité, on introduit la solution de 3^g de chlorure de baryum cristallisé dans 26^{cm³} d'eau renfermant 1^{cm³} d'acide chlorhydrique, qu'on en chasse l'air par un courant de gaz carbonique, qu'on ajoute ensuite 0^g,790 du sel et qu'on scelle rapidement le tube, on n'obtient qu'un louche insignifiant après dissolution du sel par agitation. Enfin, calciné à l'air, il laisse un résidu de sulfate de sodium pur.

Il semble donc que ce sel est bien le sulfite mercuri-sodique signalé par Péan de Saint-Gilles. C'est ce que le dosage des éléments va en effet nous permettre d'établir.

(1) La faculté d'échanger un atome de chlore contre un groupe complexe est en effet fréquente chez le sublimé, dans nombre de réactions. On connaît $\text{Hg}(\text{S.Hg.Cl})^2$. Or, en mélangeant molécule à molécule les solutions de sublimé et de sulfite de sodium, on a un chlorosulfite sodico-mercurique $\text{Cl.Hg.SO}^3.\text{Na}$.

Pour cela, dans un creuset taré, une partie du sel essoré est mise en dessiccation sur le plateau d'une balance dans une atmosphère sèche, jusqu'à poids constant, soit, pour la première prise d'essai, 0^g,6541. Ce sel avec le creuset qui le contient est alors apporté sur une capsule chauffée sur un fourneau Wiessnegg à flamme éclairante. On le soumet d'abord à une chaleur douce; puis on augmente progressivement l'intensité de la flamme et l'on termine la calcination au moufle vers 600°-650°. Dès le commencement, le sel noircit rapidement en dégageant de l'eau, des vapeurs de mercure et du gaz sulfureux, et il reste, au sortir du moufle, un résidu fixe parfaitement blanc de 0,2195 de sulfate de sodium pur.

Un deuxième et un troisième essai, conduits de même, ont donné lieu aux mêmes phénomènes et fourni, l'un 0^g,2530 et l'autre 0^g,3460 de sulfate de sodium pour respectivement 0^g,7563 et 1^g,0318 de sulfite double employé.

Il est facile de constater le dégagement d'eau au début en recouvrant le creuset d'un verre de montre froid, sur lequel, au bout de quelques secondes, on retrouve des gouttelettes d'eau qui s'y sont condensées avec de fins globules de mercure faciles à reconnaître à leur éclat et à caractère en les imbibant d'eau iodée qui donne de l'iode et mercurique rouge.

D'autre part, 0^g,677 du même sel amenés aussi à poids constant ont dissous par agitation dans un peu d'eau de chlore ⁽¹⁾ aiguisée d'acide chlorhydrique. On termine l'oxydation à chaud et l'on chasse l'excès de chlore par ébullition en s'aidant d'un courant d'air. En neutralisant à la fin par l'ammoniaque et prolongeant encore l'opéra-

(1) La préparation en est rapide en faisant dégager dans l'eau par un tube effilé, le produit de la réaction de 20^{cm}³ d'acide chlorhydrique dilué de son volume d'eau, sur 5^g de permanganate.

tion pendant 15 à 20 minutes, on est assuré d'avoir éliminé jusqu'à la moindre trace de chlore libre. On reprend alors par un peu d'acide chlorhydrique et l'on traite le liquide par le gaz sulfhydrique. Après avoir jeté sur un filtre et lavé le sulfure de mercure, on chasse l'hydrogène sulfuré (1) à chaud par un courant de gaz carbonique et l'on dose finalement l'acide sulfurique, ce qui a donné 0^g,746 de sulfate de baryum.

Enfin le sulfure de mercure, après avoir été débarrassé de l'acide qui l'imprègne en le lavant sur le filtre même avec de l'eau légèrement salée, est détaché du filtre, porté pendant 20 minutes environ dans une solution bouillante de sulfite de sodium, suivant la méthode de J. Löve, pour dissoudre par cette ébullition prolongée le soufre libre qu'il pourrait renfermer. Rejeté à nouveau sur le filtre qui avait été taré, après l'avoir lavé par décantation, le sulfure de mercure est séché à 110° et pesé. On a trouvé 0^g,3712.

Ces résultats analytiques traduits en teneurs pour 100, pour les divers éléments, établissent nettement, si on les compare aux nombres théoriques qui correspondent à la composition du sel de Péan de Saint-Gilles, l'identité de ce dernier avec celui que j'ai préparé. On a en effet :

	Calculé.		Trouvé.			Moyenne.
	Poids mol.	Pour 100.	I.	II.	III.	
SO ³ Na ² .	126	29,717	29,77	29,68	29,75	29,73
SO ³ tot.	80 × 2	18,867 × 2	»	»	»	18,88 × 2
Hg.....	200	47,170	»	»	»	47,26
H ² O....	18	4,246	»	(par différence)		4,13(2)
	424	100,000				100,00

(1) J'ai vérifié que, dans ces conditions, il n'y a pas d'acide sulfurique formé par oxydation de H²S; tout au plus y a-t-il des traces de soufre libre faciles à séparer par filtration.

(2) L'écart un peu fort provient de ce que les erreurs d'analyse se sont ajoutées.

Ce fait établi, j'ai alors procédé à l'étude des produits de décomposition du sulfite mercurico-sodique.

J'ai tout d'abord repris l'expérience de Barth, en opérant sur le sel séparé des eaux mères et soigneusement essoré. Si l'on porte rapidement à 100° au bain-marie, dans un petit ballon à long col et à l'abri de l'air, la solution faite à froid de 0^g,409 de sulfite double dans 40^{cm}³ d'eau bouillie, il s'y produit très vite un trouble, du mercure se sépare; mais, en quelques minutes, la décomposition est complète ⁽¹⁾ et le liquide redevient parfaitement clair. Il ne renferme alors que du sulfate de sodium et du gaz sulfureux libre qu'on peut chasser complètement à tiède par un courant de gaz carbonique purgé d'air. Lorsque la disparition de l'odeur est complète et que la vapeur d'eau à l'orifice du ballon ne communique plus au papier de tournesol bleu qu'une teinte vineuse due au gaz carbonique, on refroidit, filtre et lave le mercure, puis on dose l'acide sulfurique.

L'expérience m'a donné 0^g,2264 de sulfate de baryum, ce qui correspond au résultat annoncé par Barth, puisque, pour le sel mis en expérience, la moitié de l'acide sulfureux transformé en acide sulfurique doit donner théoriquement 0^g,2251 de précipité.

Quant aux eaux, traitées ensuite pour la recherche de l'acide dithionique, elles ne m'ont pas donné la moindre trace de cet acide.

Comme le sel est plus fixe en présence d'un excès de sel alcalin, ainsi que l'a signalé Péan de Saint-Gilles et que Barth l'a confirmé, j'ai tenu à vérifier si, dans ces conditions, la décomposition étant moins précipitée, elle ne serait pas quelque peu modifiée avec formation d'acide dithionique.

(1) Comme le prouve l'action du gaz sulfhydrique après que le gaz sulfureux a été chassé.

A cet effet, dans un petit ballon, on a porté à une très douce ébullition, maintenue pendant 3 heures et à flamme directe, le mélange de deux solutions de 3^e de sublimé et de 12^e de sulfite de sodium cristallisé, avec un volume total de 120^{cm}³. Il ne s'est produit aucune action apparente, et par refroidissement d'une partie de la liqueur, la cristallisation du sulfite double y a commencé au bout de peu de temps, alors que l'autre portion, soumise à l'examen analytique, a montré qu'il n'y avait eu aucun phénomène de réduction dans ces conditions et, par suite, aucune formation possible d'acide dithionique.

Mais si ce même mélange des deux solutions de sublimé et de sulfite de soude a été immergé totalement dans l'eau d'un bain-marie et porté ainsi intégralement à 100° sans cause possible de refroidissement extérieur, il y a alors réduction et décomposition du sel. Dans ces conditions, 2 heures après, il y avait déjà séparation abondante du mercure métallique dans le tube scellé contenant le mélange, sans que cependant la décomposition du sel fût encore complète; car après refroidissement du tube, le lendemain, au-dessus du mercure, s'étaient déposés des cristaux parfaitement incolores de sulfite double, faciles à caractériser. Malgré cette décomposition ménagée, la liqueur ne renfermait pas la plus petite quantité d'acide dithionique; car purgée d'acides sulfurique et sulfureux selon la méthode usuelle, c'est-à-dire par addition d'un sel de baryum en milieu légèrement alcalin, ce qui permet de précipiter également tout l'oxyde de mercure, puis acidifiée par l'acide chlorhydrique et soumise à une longue ébullition en présence d'un excès de sel de baryum, elle n'a pas donné la moindre trace de sulfate de baryum dû à la décomposition de l'acide dithionique.

Il ne restait plus qu'à étudier la décomposition à froid. Si, en effet, le sulfite double mercurico-sodique paraît

stable à la température ordinaire (16°-18°), soit à l'état sec et à l'abri de la lumière, soit au sein de la liqueur où il s'est formé en présence d'un excès de sulfite alcalin, il n'en est plus de même, ainsi que les divers auteurs l'ont observé, pour la solution du sel pur. La décomposition s'y produit assez vite avec dépôt de mercure et mise en liberté de gaz sulfureux, ainsi que le révèle, au bout de quelques jours, l'odeur de la solution.

C'est aussi ce que j'ai observé dans les conditions suivantes : j'ai mis en solution dans 50^{cm} d'eau 0^g,5113 de sel double bien essoré. La solution, maintenue en vase clos pendant 4 jours et à froid, a été ensuite débarrassée comme précédemment des acides sulfureux et sulfurique et de l'oxyde de mercure, sans qu'il ait été possible ensuite, après réacidification et action prolongée de la chaleur, d'y déceler la moindre trace d'acide dithionique, alors que la méthode employée eût permis de retrouver moins d'un dix-millième de cet acide, ainsi que je m'en suis assuré.

En effet, 50^{cm} d'eau additionnés de 2^{cm} d'acide chlorhydrique et d'un peu de chlorure de baryum se troublent après 2 ou 3 minutes d'ébullition dès que l'on y ajoute 5^{mg} seulement de dithionate de sodium cristallisé $S^2O_6Na^{2.2}H^2O$.

Comme, dans l'expérience précédente, la décomposition du sel n'était pas complète, j'ai cru bon, à titre de contrôle, de renouveler l'expérience, en abandonnant à elle-même, pendant un temps beaucoup plus long, la solution de 0^g,7290 de sel double dans 30^{cm} d'eau, maintenue à 16°-18°, à la lumière diffuse et en vase clos, pendant 14 jours. Le dépôt gris, qui était apparu après 24 heures, a augmenté peu à peu et s'est résolu finalement en globules de mercure.

La décomposition avait alors atteint 78,4 pour 100 du poids du sel mis en expérience, ainsi que je m'en suis

assuré en dosant, dans une partie aliquote de la liqueur, le mercure resté en solution et qui ne peut y exister qu'à l'état de sulfite double. 12^{cm}³ de la liqueur m'ont donné en effet après dilution, acidification et ébullition pour chasser le gaz sulfureux, puis précipitation par H²S, un poids de sulfure correspondant à 0^g,0298 de mercure, soit pour la totalité de la liqueur 0^g,0745 ou enfin, 0^g,1579 de sulfite double Hg SO³.Na² SO³.H²O.

On revient alors à la portion principale de la solution, soit 18^{cm}³, et l'on y recherche, comme il a été dit plus haut, l'acide dithionique, sans qu'il soit possible d'en décèler la moindre trace.

J'ajouterai, pour terminer, que des recherches faites avec le sel double de mercure et d'ammonium, et suivant un mode opératoire identique, m'ont conduit à des résultats semblables en tous points.

En résumé, à l'encontre des sulfites doubles alcalins d'argent et de cuivre, ou même du sulfite d'argent seul, qui, lors de leur décomposition, donnent naissance à des quantités importantes d'acide dithionique, dont la formation constitue même la phase principale du phénomène, les sels correspondants du mercure ne donnent pas la plus petite quantité de cet acide dans les mêmes conditions.

Pour les sulfites doubles alcalins de mercure, le phénomène se limite donc à la formation du sulfate alcalin avec mise en liberté du métal lourd et dégagement de gaz sulfureux, celui-ci représentant rigoureusement la moitié de celui qui existe dans le sel double primitif.

L'identité de réaction qu'on pouvait supposer *a priori* dans la double décomposition des sulfites d'argent, de cuivre et de mercure, n'est donc qu'apparente.

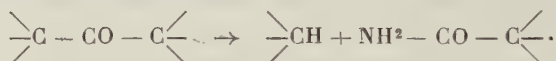


ACTION DE L'AMIDURE DE SODIUM SUR QUELQUES DICÉTONES;

PAR M. ÉDOUARD BAUER.

L'action de l'amidure de sodium sur les cétones a fait ces derniers temps l'objet de nombreux travaux de la part de M. A. Haller et de ses élèves ⁽¹⁾.

Ce réactif réagit sur les cétones possédant le groupement de la benzophénone, de la triméthylacétophénone ou de l'hexaméthylacétone en les scindant en carbure et amide suivant le schéma



Lorsqu'il se trouve en α par rapport au groupe CO des groupes CH, CH² ou CH³, l'amidure énoïse la fonction cétonique en donnant un dérivé sodé qui se prête à de multiples réactions.

Il nous a paru intéressant d'étudier l'action de l'amidure de sodium sur quelques combinaisons organiques à fonctions complexes et, dans ce but, nous nous sommes adressé à quelques dicétones.

Parmi les représentants de cette classe de composés, nous avons choisi ceux possédant les deux fonctions dans la même chaîne linéaire et séparées par 4^{at} et 5^{at} de carbone. En outre, les dicétones étudiées possédaient en α vis-à-vis du groupe CO un radical phényl.

D'après les travaux de MM. Perkin ⁽²⁾ et Blaise et

⁽¹⁾ Voir historique de la question (A. HALLER et Ed. BAUER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. XXVIII, 1913, p. 373).

⁽²⁾ *Soc.*, t. LVII. 1889, p. 241.

Köhler ⁽¹⁾ sur des molécules analogues, mais aliphatiques, ces combinaisons devaient se prêter particulièrement bien à des condensations internes, amenant la formation de chaînes cycliques.

Nos recherches ont porté sur les dicétones 1.6 et 1.7, type dibenzoyl-1.4-butane et type dibenzoyl-1.5-pentane.

Ces cétones ont été préparées par la méthode Friedel et Craft en condensant les chlorures des acides bibasiques correspondants, avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium.

Nous nous sommes principalement attaché à l'étude des produits de cyclisation obtenus par l'action de l'amidure ou de l'alcoolate de sodium sur ces dicétones.

CHAPITRE I.

Action de l'amidure de sodium sur quelques dicétones-1.6 arylées.

I. — ACTION DE L'AMIDURE DE SODIUM SUR LA CIPHÉNYL-1-6- HEXANEDIONE-1.6 OU DIBENZOYL-1.4-BUTANE.

Le dibenzoyl-1.4-butane a été obtenu par la condensation du chlorure d'adipyle avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium ⁽²⁾. L'acide adipique est transformé en chlorure au moyen de chlorure de thionyle. L'excès ⁽³⁾ de ce dernier est éliminé par distillation au bain-marie sous pression réduite. Le chlorure d'adipyle

⁽¹⁾ *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. VII, 1909, p. 555 et t. VIII, 1911, p. 215 et 655.

⁽²⁾ L. ETAIX, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. IX, 1896, p. 372.

⁽³⁾ E. BLAISE et A. KOEHLER, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série., t. V, 1909, p. 683.

brut ainsi préparé est dissous dans du benzène anhydre, puis additionné progressivement de 2^{mol} de chlorure d'aluminium pulvérisé. La réaction commence à froid, et on l'achève en chauffant quelque temps vers 70°. Le liquide est alors fortement coloré en rouge brun. On le décompose par de l'eau qui le décolore presque complètement et, après traitements convenables, on arrive à isoler : 1° un produit neutre, légèrement ambré, fondant vers 102° à 103°; 2° un acide brun jaune qui cristallise au sein de l'eau bouillante en belles aiguilles incolores fondant à 78°. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool méthylique, on obtient le dibenzoyl-1.4-butane en petites aiguilles parfaitement blanches, peu solubles dans l'éther, solubles dans l'alcool méthylique et l'alcool éthylique à chaud, moins solubles à froid et fondant à 106°-107° (1). L'acide fondant à 78° est de l'acide δ -benzoylvalérique.

Les rendements (en partant de l'acide adipique) sont de 70 à 72 pour 100 en dicétone et 7 à 8 pour 100 en acide cétonique.

Il est à remarquer que si la réaction se fait à une température trop élevée, ou si le chlorure d'aluminium n'est pas pur, on obtient une dicétone colorée en ocre claire difficile à purifier.

Réduction du dibenzoyl-1.4-butane. — La réduction du dibenzoyl-1.4-butane, par l'alcool et le sodium, nous a conduit au diphényl-1.6-hexanediol-1.6, produit normal de la réduction de la dicétone.

10^g de dicétone ont été dissous dans 80^g d'alcool absolu, puis on a ajouté à la solution 5^g de sodium. Il se déclare une réaction vive et lorsqu'elle est calmée on chauffe encore quelque temps pour achever la dissolution

(1) L. Etaix (*loc. cit.*) signale ce produit comme fondant à 102°-103° et possédant une coloration jaune.

du sodium. On ajoute alors un peu d'eau, on entraîne l'alcool par un courant de vapeur d'eau, on extrait à l'éther, on lave convenablement cette solution éthérée, puis on chasse le solvant et l'on distille le résidu brunâtre sous pression réduite. On obtient ainsi 7^g d'un produit distillant de 220° à 260° sous 13^{mm}, et il ne reste qu'un faible résidu goudronneux au fond du ballon. La fraction distillée ne tarde pas à se prendre en masse. Après purification par cristallisation dans le benzène bouillant, le



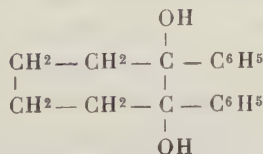
s'obtient en aiguilles blanches, très solubles dans le benzène et le toluène bouillants, moins solubles à froid dans ces solvants, très solubles dans l'éther et l'alcool et fondant à 109°-110°.

Analyse.

	I.	II.
Substance.....	0,2269	0,2031
CO ²	0,6676	0,5953
H ² O.....	0,1704	0,1535

	Trouvé pour 100.		Théorie pour C ¹⁸ H ²² O ² .
	I.	II.	
C.....	80,24	79,93	80,00
H.....	8,34	8,39	8,15

De nombreux essais, faits en vue d'obtenir la réduction du dibenzoyl-1.4-butane avec formation de pinacone interne



(réduction par l'amalgame de sodium, l'amalgame de

magnésium, le zinc et l'aluminium), nous ont conduit soit, avec de mauvais rendements, au glycol précité, soit à des produits huileux, ne paraissant pas avoir la composition d'une pinacone.

Action de l'amidure de sodium sur le dibenzoyl-1.4-butane. — L'action de l'amidure de sodium sur le dibenzoyl-1.4-butane est assez complexe et nous a conduit à de nombreux produits, tous cristallisés.

Quand on fait réagir 2^{mol} d'amidure de sodium finement pulvérisé sur 1^{mol} de dibenzoyl-1.4-butane au sein du benzène, la solution prend à l'ébullition une coloration rouge; il se forme un abondant précipité, et il se dégage, au bout d'une heure, exactement 1^{mol} d'ammoniac. On verse alors le produit de réaction dans de l'eau qui décompose l'amidure non entré en réaction et qui décolore la solution benzénique. Celle-ci est ensuite décantée, convenablement lavée, puis le solvant est évaporé et le résidu est distillé sous pression réduite.

Après plusieurs fractionnements nous sommes arrivé à isoler :

1° Une fraction distillant de 115° à 120° sous 13^{mm} et cristallisant par refroidissement en belles écailles, fondant à 22°-23°. Ce composé répond à la formule d'un carbure C¹¹ H¹².

2° Une fraction, bouillant de 220° à 230°, qui s'est prise par refroidissement en une masse cristalline jaune, fondant peu nettement de 60°-65°. Des fractionnements répétés au sein d'un mélange d'éther et d'éther de pétrole nous ont fourni : 1° de fines aiguilles peu solubles dans ce solvant, fondant à 135° et répondant à la formule C¹² H¹³ ON; 2° des aiguilles un peu plus solubles, fondant à 98° et possédant la formule C¹⁸ H¹⁶ O; 3° de gros prismes jaunes, très solubles dans le solvant, fondant à 53° et se montrant à l'analyse isomère du produit fon-

dant à 98°. C'est ce produit qui constitue la majeure partie de la deuxième fraction.

3° Une fraction distillant de 240°-260° contenant principalement de la dicétone inaltérée, à côté de petites quantités des produits composant la deuxième portion.

Enfin les eaux alcalines décantées de la solution benzénique contiennent un peu d'acide benzoïque.

En n'employant que 1^{mol} d'amidure de sodium par molécule de dicétone, on n'obtient que les deux produits isomères C¹⁸ H¹⁶ O fondant à 53° et à 98° mélangés de dibenzoylbutane inaltéré.

Nous aurons l'occasion de revenir dans la suite sur ces différents produits.

Action de la soude alcoolique sur le dibenzoyl-1.4-butane. — L'action de l'amidure de sodium sur le dibenzoyl-1.4-butane nous ayant conduit à des produits en C¹⁸ H¹⁶ O, lesquels ne diffèrent de la dicétone primitive C¹⁸ H¹⁸ O₂ que par perte de 1^{mol} d'eau, nous avons été tout naturellement amené à envisager la possibilité d'une cyclisation de la molécule avec élimination d'eau. Cette cyclisation serait analogue à celle du diacétyl-1.4-butane (1), et de ses homologues (2) en dérivés cyclopenténiques.

L'expérience a confirmé ces prévisions et, par l'action de l'alcoolate ou du méthylate de sodium sur le dibenzoyl-1.4-butane, nous avons obtenu les mêmes produits fondant respectivement à 53° et 98° que nous avons déjà isolés dans l'action de l'amidure de sodium sur cette dicétone.

Pour obtenir ces produits de cyclisation avec de bons rendements, il est nécessaire d'employer une solution

(1) PERKIN jun. et MARSHALL, *Soc.*, t. LVII, 1890, p. 241.

(2) E. BLAISE et A. KOEHLER, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXLVIII, 1909, p. 489 et 852; *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. V, 1909, p. 681 et t. VII, 1911, p. 681.

d'alcoolate de sodium assez concentrée et en large excès. En partant par exemple d'une solution de 25^g de dibenzoylbutane dans 100^g d'alcool contenant 5^g de sodium, on régénère après 2 heures d'ébullition la dicétone à peine altérée.

Les meilleurs rendements s'obtiennent en faisant bouillir 30 minutes une solution de 25^g de sodium dans dans 250^g-300^g d'alcool méthylique avec 25^g de dibenzoylbutane. La solution prend une teinte rougeâtre. On chasse ensuite l'alcool par un courant de vapeur d'eau, on extrait l'huile surnageante avec de l'éther, on lave cette solution éthérée, on la décante et, après évaporation du solvant, on fractionne le résidu sous pression réduite. Il distille presque intégralement vers 220° sous 16^{mm}, en ne laissant qu'un faible résidu goudronneux au fond du ballon.

Quand la transformation n'est pas complète, on retrouve de la dicétone inaltérée qui distille vers 250°. Le distillat se prend par refroidissement en une masse cristalline fondant peu nettement vers 60°-65°. Le rendement en ce produit brut est de 95 pour 100. Après des cristallisations répétées au sein d'un mélange d'éther et d'éther de pétrole, on arrive à isoler deux produits, l'un cristallisant en longues aiguilles fondant à 98°, l'autre cristallisant en beaux prismes jaunes, plus solubles dans le solvant et fondant à 53°. La purification de ces cristaux est assez pénible, car les dernières solutions mères renferment une huile qui rend la cristallisation très lente.

Les eaux alcalines contiennent de très petites quantités d'un acide cristallisant par refroidissement de sa solution dans l'eau bouillante en petites aiguilles fondant à 210°. En partant de 50^g de dicétone, on obtient environ 0^g,1 de cet acide.

Analyse du produit fondant à 98°. — Substance = 0^g,2557; CO² = 0^g,8182; H²O = 0^g,1250.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour $C^{18}H^{16}O$.
C.....	87,25	87,09
H.....	6,51	6,45

Analyse du produit fondant à 53°. — Substance = 0^g,1786;
CO² = 0^g,5690; H²O = 0^g,1020.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour $C^{18}H^{16}O$.
C.....	86,88	87,09
H.....	6,38	6,45

Étude du produit $C^{18}H^{16}O$ fondant à 98°.

Cet isomère est soluble dans l'alcool à chaud, moins soluble à froid, soluble dans le benzène et le toluène, peu soluble dans l'éther, d'où il cristallise en belles aiguilles brillantes. A l'état pur, il est parfaitement incolore. En solution chloroformique, il fixe deux atomes de brome par molécule. Cette solution perd assez rapidement de l'acide bromhydrique et il reste un dérivé bromé huileux qui, au contact de potasse alcoolique, perd son brome en se transformant en un produit brun, amorphe.

Il ne réduit qu'à l'ébullition une solution aqueuse de permanganate de potasse, mais assez rapidement la solution acétonique de cet oxydant. Il ne semble pas se combiner à la semicarbazide.

La *réfraction moléculaire* en solution toluénique est la suivante :

Constantes du toluène à 25° :

$$d_4^{25} = 0,86002; \quad n_D = 1,49074; \quad n_D = 1,49515; \\ n_B = 1,50649.$$

Densité d'une solution contenant 6,529 pour 100 de produit :

$$d_4^{25} = 0,87372.$$

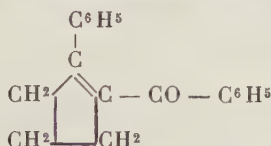
	α .	D.	β .	$\beta - \alpha$.
Indice de réfraction de cette solution.....	1,49765	1,50221	1,51393	»
Réfraction spécifique du produit dissous.....	0,3164	0,3195	0,3272	»
Réfraction moléculaire.	78,48	79,24	81,14	2,66
Réfraction calculé pour $C^{18}H^{16}O\frac{1}{7}$ (1).....	74,90	75,46	76,73	1,83
Différence.....	+ 3,58	+ 3,78	+ 4,41	0,85

Oxydation du produit fondant à 98°. — L'oxydation a été faite par le permanganate de potasse en solution acétonique. A 5^g du composé, dissous dans 250^g d'acétone, nous avons ajouté par petites portions du permanganate de potasse très finement pulvérisé. Au début, l'oxydation est rapide et il faut refroidir pour que la température ne dépasse pas 40°-50°. Après avoir ajouté ainsi 7^g de $KMnO_4$, quantité correspondant à environ 3^{at},5 d'oxygène par molécule du produit, la décoloration devenant plus lente, l'oxydation a été arrêtée. Le bioxyde de manganèse a été alors filtré et lavé à plusieurs reprises avec de l'eau bouillante. La solution acétonique, évaporée à siccité, a laissé un résidu dont nous avons pu isoler par des cristallisations dans l'éther, des petites quantités de matière première. Les solutions aqueuses réunies et concentrées jusqu'à un volume de 30^{cm}³ ont donné, par addition d'acide chlorhydrique dilué, un précipité d'acide benzoïque qui, purifié, fondait à 121°. Enfin les eaux mères, entièrement débarrassées de l'acide benzoïque par extraction à l'éther ont été évaporées à sec. Le résidu, traité à plusieurs reprises par de l'éther bouillant, nous donna une solution qui, par évaporation, laissa déposer de petits prismes, fondant à 182° et possédant tous les caractères de l'acide succinique. Le sel extrait ne contenait plus de matières organiques.

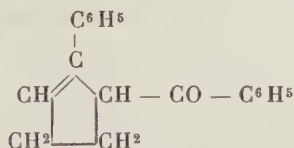
(1) Nous avons admis pour ce calcul que la cyclisation s'est produite avec formation d'une double liaison.

L'oxydation nous a ainsi donné 2^g d'acide benzoïque, 0^g,7 d'acide succinique et environ 1^g de matière première inaltérée. Les poids d'acides obtenus sont sensiblement dans le rapport de 2^{mol} d'acide benzoïque pour 1^{mol} d'acide succinique.

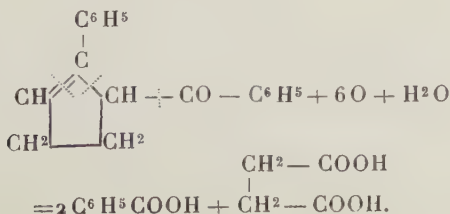
Si nous admettons une condensation analogue à celle que produit l'alcoolate de sodium sur le diacétylbutane et ses homologues, nous devrions nous trouver en présence du benzoyl-1-phényl-2- Δ_1 -cyclopentène :



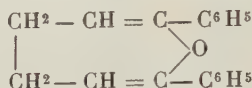
Cependant les résultats de l'oxydation permanganique ne correspondent nullement avec un corps de cette structure qui devrait s'oxyder en donnant naissance à de l'acide δ -benzoylbutyrique. En admettant une migration de la double liaison, nous voyons que seul le benzoyl-1-phényl-2- Δ_2 -cyclopentène



permet d'interpréter nos résultats, car l'oxydation d'une semblable molécule doit fournir 2^{mol} d'acide benzoïque pour 1^{mol} d'acide succinique

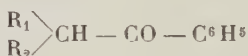


Enfin, en admettant une énoisation des groupes cétoniques en présence de l'amidure ou de l'alcoolate de sodium avec élimination de 1^{mol} d'eau entre les deux oxyhydriles, on arriverait à la formule d'un oxyde interne



qui pourrait également expliquer nos résultats, bien que la formation d'une chaîne fermée à sept chaînons soit dans notre cas fort peu probable.

Action de l'amidure de sodium sur le benzoyl-1-phényl-2- Δ_2 -cyclopentène. — Nous avons montré que les dialcoylacétophénones de formule



réagissent sur l'amidure de sodium avec formation d'un dérivé sodé ⁽¹⁾ susceptible de réagir sur les iodures alcooliques pour donner des trialcoylacétophénones. Le benzoyl-1-phényl-2- Δ_2 -cyclopentène possédant aussi ce groupement



dans sa molécule devait également se laisser transformer en dérivé sodé sous l'action de ce réactif.

A 5^g de dérivé cyclopenténique dissous dans 50^g de benzène, on ajoute 1^g d'amidure de sodium pulvérisé et l'on chauffe le mélange à l'ébullition. L'amidure entre en solution sans qu'il se forme de précipité; il se dégage de l'ammoniac et le liquide, à peine coloré, reste limpide. Au bout de 2 heures il s'élimine la quantité d'ammoniac correspondant à $\frac{4}{5}$ de molécule par molécule

⁽¹⁾ A. HALLER et Ed. BAUER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. XXIX, 1913, p. 313.

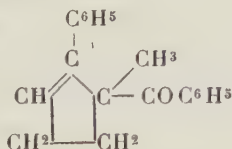
de cétone mise en œuvre. Le produit est alors versé sur de la glace et, après des traitements appropriés, on régénère 4^g,7 du dérivé cyclopentanique inaltéré.

Benzoyl-1-méthyl-1-phényl-2-Δ₂-cyclopentène. — 12^g de la cétone ont été sodés au sein du benzène avec 2^g d'amidure de sodium, puis, après cessation du dégagement d'ammoniac, on ajoute un excès d'iodure de méthyle (10^g). La réaction est vive et il se dépose immédiatement de l'iodure de sodium. Le produit de réaction, décomposé par l'eau, nous a ainsi donné une huile jaune, distillant de 223°-224° sous 23^{mm}.

Analyse. — Substance = 0^g,2046; CO² = 0^g,6501; H²O = 0^g,1323.

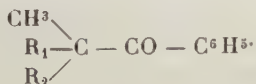
	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹⁹ H ¹⁸ O.
C.....	86,66	87,02
H.....	7,18	6,87

Nous avons ainsi obtenu 10^g,7 de benzoyl-1-méthyl-1-phényl-2-Δ₂-cyclopentène



ce qui représente un rendement de 85 pour 100 de la théorie.

Action de l'amidure de sodium sur le benzoyl-1-méthyl-1-phényl-2-Δ₂-cyclopentène. — La méthylation que nous venons de décrire nous a conduit à une molécule possédant le groupement d'une triacylacétophénone :



Or nous avons montré ⁽¹⁾ que d'une façon générale les trialcoylacétophénones se dédoublent sous l'action de l'amidure de sodium en amide benzoïque et trialcoyl-méthane ou en benzène et amide trialcoylacétique. Il nous a paru intéressant de rechercher si le benzoyl-1-méthyl-1-phényl-2- Δ_2 -cyclopentène suivait également cette règle.

Nous avons traité 10^g de cette cétone au sein du benzène bouillant, par 2^g,5 d'amidure de sodium. Il ne se dégage pas d'ammoniac en quantité appréciable. Le liquide prend une teinte brun rouge et au bout de 2 heures il se forme un dépôt cristallin au fond du ballon. Nous avons fait bouillir encore 1 heure et nous avons décomposé le produit de réaction par de l'eau suivant les indications données pour effectuer la coupure des trialcoylacétophénones ⁽¹⁾. Les premières gouttes d'eau produisent une prise en masse de la solution benzénique; après avoir ajouté un excès d'eau, nous avons essoré sur toile le précipité que le mélange hydro-benzénique tient en suspension. La solution benzénique décantée laisse déposer par évaporation des cristaux qui, après purification, fondent à 127° et sont identiques à de l'amide benzoïque. La solution mère, débarrassée de ces cristaux, donne par évaporation une huile qui, distillée sous pression réduite, nous a fourni un liquide incolore, bouillant de 116° à 117° sous 20^{mm}, à côté de fractions bouillant à une température plus élevée et renfermant encore de l'amide benzoïque. Enfin la solution alcaline renferme de l'acide benzoïque.

Le produit cristallisé, séparé de la solution benzénique, se présente sous la forme de petites aiguilles légèrement jaunes, fondant vers 160° et renfermant encore un peu

⁽¹⁾ A. HALLER et Ed. BAUER, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXLVIII, 1909, p. 127 et t. CXLIX, 1909, p. 5.

de benzamide. Après plusieurs cristallisations dans le benzène, dans lequel il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, nous l'avons obtenu presque blanc et fondant à 164°-166°. Soumis à l'analyse, ce composé nous a donné des nombres se rapprochant beaucoup de la formule $C^{13}H^{15}ON$ qui est celle de l'amide de l'acide phényl-2-méthyl-1- Δ_2 -cyclopentène-carbonique-1 (formule I).

Les trois échantillons analysés provenaient de trois fractionnements différents.

Analyses.

	I.	II.	III.
Substance.....	0,1640	0,2020	0,1520
CO ²	0,4705	0,5782	0,4377
H ² O.....	0,0982	0,1160	0,0956

Trouvé pour 100.

	I.	II.	III.
C.....	78,24	78,1	77,9
H.....	6,7	6,4	7,0

Dosage d'azote : 0^g,1494 ont donné 9^{cm}³ d'azote à 19° sous 756^{mm}.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour $C^{13}H^{15}ON$.
C.....	»	77,6
H.....	»	7,4
N.....	7,02	7,0

Le produit contient donc une impureté plus riche en carbone et en hydrogène que nous n'avons pu séparer par cristallisation, vu le peu de matière que nous possédions.

Le liquide distillant de 116° à 117° sous 20^{mm} est un carbure en $C^{12}H^{14}$:

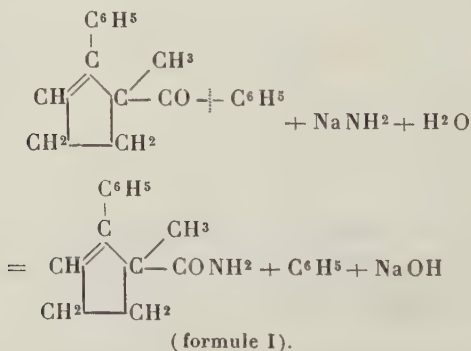
Analyse. — Substance = 0^g,2000; CO² = 0^g,6652; H²O = 0^g,1604.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹² H ¹⁴ .
C.....	90,71	91,08
H.....	8,91	8,92

C'est un liquide très mobile et très volatil, à forte odeur de carbure, décolorant instantanément l'eau de brome et réduisant à froid une solution aqueuse de permanganate de potasse. Sa préparation et ses propriétés lui assignent, comme on le verra plus loin, la constitution du méthyl-1-phényl-2- Δ_2 -cyclopentène (formule II).

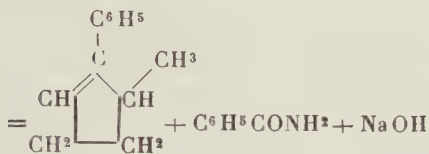
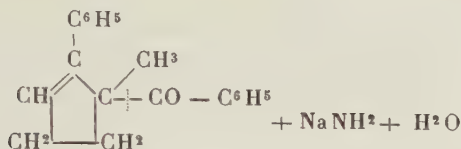
Dans la réaction de l'amidure de sodium sur le benzoyl-phénylméthylcyclopentène, nous avons ainsi isolé 1^g,8 d'amide phénylméthylcyclopentène carbonique, 3^g,5 de méthylphénylcyclopentène, environ 1^g,2 d'acide benzoïque et des petites quantités d'amide benzoïque.

Ces résultats nous montrent nettement que le benzoyl-1-méthyl-1-phényl-2- Δ_2 -cyclopentène se comporte vraiment comme une trialcylacétophénone. Sous l'action de l'amidure de sodium, il se scinde partiellement en amide de l'acide phényl-2-méthyl-1- Δ_2 -cyclopentène carbonique-1. — et en benzène suivant l'équation



et partiellement en amide benzoïque et méthyl-1-phényl-2-

Δ_2 -cyclopentène .



(formule II).

Étude du produit $\text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{O}$ fondant à 53° .

L'isomère $\text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{O}$ fondant à 53° , que nous avons obtenu dans l'action de l'amidure de sodium ou de l'alcoolate de sodium sur le dibenzoyl-1.4-butane, se présente sous la forme de gros prismes jaunes, très solubles dans tous les solvants organiques, sauf dans l'éther de pétrole. Il ne décolore pas une solution chloroformique de brome, mais réduit assez rapidement une solution aqueuse tiède de permanganate de potasse. Traité par du chlorhydrate de semicarbazide et de l'acétate de soude en solution alcoolique, il donne une résine que nous n'avons pu faire cristalliser. Les alcalis et les acides sont sans action sur lui.

Sa *réfraction moléculaire* au sein du toluène ⁽¹⁾ est la suivante :

I. Densité d'une solution contenant 5,980 pour 100 de produit

$$d_4^{25.2} = 0,87196.$$

⁽¹⁾ Voir, pour les constantes du toluène, p. 349.

	α .	D.	β .	$\beta - \alpha$.
Indice de réfraction de cette solution à 25°, 2	1,49689	1,50156	1,51317	»
Réfraction spécifique du produit dissous.....	0,3184	0,3229	0,3301	»
Réfraction moléculaire du produit dissous.....	78,97	80,09	81,87	2,90

II. Densité d'une solution contenant 3,721 pour 100 de produit

$$d_4^{25} = 0,86751.$$

	α .	D.	β .	$\beta - \alpha$.
Indice de réfraction de cette solution à 25°.....	1,49473	1,49937	1,51089	»
Réfraction spécifique du corps dissous.....	0,3206	0,3260	0,3333	»
Réfraction moléculaire ¹ du corps dissous	79,52	80,85	82,65	3,13
Moyenne avec expérience I.	79,25	80,47	82,26	3,01
Réfraction calculée pour C ¹⁸ H ¹⁶ O ⁿ = 7 (1).....	74,90	75,46	76,73	1,83
Différence.....	+ 4,35	+ 5,01	+ 5,53	+ 1,14

Si nous comparons cette réfraction avec celle de son isomère le benzoyl-1-phényl-2- Δ_2 -cyclopentène (2), nous remarquons une exaltation encore un peu plus forte de la réfraction moléculaire par rapport à la formule C¹⁸H¹⁶Oⁿ = 7.

Oxydation du produit fondant à 53°. — Cette oxydation a été faite en milieu aqueux avec une solution à 5 pour 100 de permanganate de potasse.

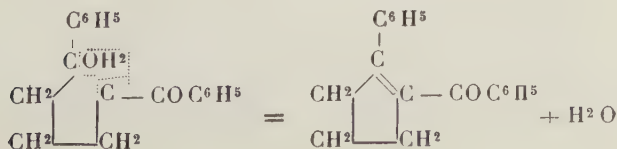
5^g du produit finement pulvérisé ont été mis en suspension dans 50^g d'eau, puis nous avons ajouté 130^{cm³}

(1) Nous avons admis pour ce calcul que la cyclisation s'est produite avec formation d'une double liaison.

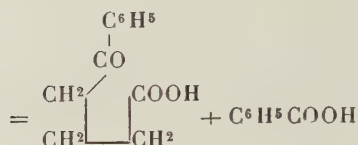
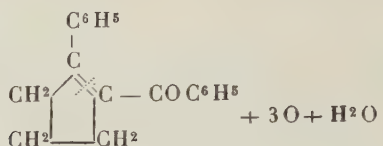
(2) Voir page 351.

d'une solution de permanganate à 5 pour 100. Il ne se produit pas de réaction à froid. En chauffant vers 50°, point de fusion du produit, l'oxydation commence lentement avec dépôt de bioxyde de manganèse. Nous avons maintenu cette température quelques heures en agitant vivement le mélange. L'oxydation terminée, nous avons essoré le bioxyde de manganèse que nous avons bien lavé à l'eau bouillante et les solutions aqueuses après extraction à l'éther furent concentrées jusqu'à un volume de 30^{cm}³, puis, acidifiées par de l'acide chlorhydrique. Le produit acide, qui se précipite dans ces conditions, fut purifié par cristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, et dans l'eau bouillante d'où il se dépose, par refroidissement de la solution, en petites aiguilles fondant à 126° et que nous avons identifiées avec de l'acide γ -benzoylbutyrique. A côté de cet acide, nous avons trouvé dans les eaux mères de petites quantités d'acide benzoïque. L'éther d'extraction de la solution aqueuse nous a donné, par évaporation, de la matière première régénérée. Nous avons ainsi isolé 0^g,5 d'acide benzoïque, 0^g,8 d'acide benzoylbutyrique et 2^g,5 du produit fondant à 53° inaltéré. Les poids d'acide benzoïque et d'acide γ -benzoylbutyrique sont environ dans leur rapport moléculaire.

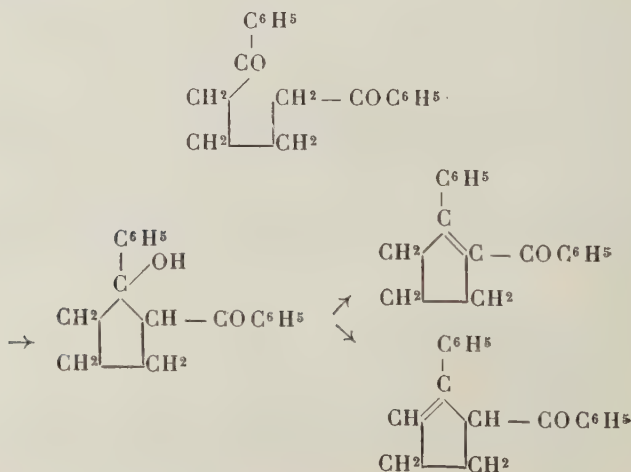
Ces résultats établissent sans ambiguïté la formule de constitution du produit fondant à 53° qui est du benzoyl-1-phényl-2- Δ ,1-cyclopentène formé par cyclisation du dibenzoyl-1.4-butane. Cette condensation est analogue à la cyclisation du diacétyl-1.4-butane et de ses homologues



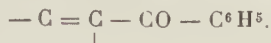
L'oxydation peut alors se traduire par l'équation



D'après les résultats que nous venons d'exposer, nous pouvons conclure que le dibenzoyl-1.4-butane se cyclise en donnant deux produits ne différant que par la position de leur double liaison. On peut admettre que, sous l'influence des alcalis, il se forme d'abord, passagèrement et par aldolisation, du benzoyl-1-phényl-2-oxy-2-cyclopentane, alcool tertiaire qui se déshydrate en formant en Δ_1 ou en Δ_2 une double liaison, suivant le schéma



Action de l'amidure de sodium sur le benzoyl-1-phényl-2- Δ_1 -cyclopentène.—Le benzoyl-1-phényl-2- Δ_1 -cyclopentène, dont nous venons de fixer la constitution, présente quelque analogie avec la benzophénone; nous trouvons en effet, dans ces deux molécules, le même groupement



Il nous a paru intéressant de rechercher si ce composé se comporte vis-à-vis de l'amidure de sodium comme le benzophénone qui, ainsi que nous l'avons montré ⁽¹⁾, se dédouble, sous l'action de cet agent, en benzamide et benzène.

En faisant bouillir une solution benzénique de benzoyl-1-phényl-2- Δ_1 -cyclopentène avec 1^{mol},5 d'amidure de sodium finement pulvérisé, on ne remarque pas de dégagement d'ammoniac. Le liquide prend rapidement une coloration rouge et laisse déposer un précipité rouge brique pulvérulent. En décomposant, au bout de 2 à 3 heures, le produit de réaction par de l'eau, il se décolore et le précipité se redissout. Les eaux alcalines renferment du benzoate de soude. La solution benzénique décantée laisse déposer des petites aiguilles incolores fondant peu nettement de 105° à 115°. En éliminant la majeure partie du benzène au bain-marie et en additionnant le résidu d'éther de pétrole, on obtient une nouvelle précipitation de ces cristaux.

Par une série de cristallisations dans l'éther bouillant, on arrive péniblement à dédoubler le mélange en un composé fondant à 135°, peu soluble dans l'éther et en amide benzoïque fondant à 127°-128° un peu plus soluble dans ce solvant. On peut obtenir une séparation plus rapide et plus complète de ces deux produits en traitant leur

(1) A. HALLER et Ed. BAUER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XVI, 1909, p. 145.

mélange pendant quelques minutes par de la potasse alcoolique (à 5 pour 100) bouillante. Dans ces conditions, le produit fondant à 135° reste inaltéré et l'amide benzoïque est saponifiée.

La solution éthérobenzénique, séparée de ces deux produits cristallisés, a été ensuite distillée sous pression réduite. On obtient ainsi, avec un faible résidu, un liquide distillant très régulièrement de 120° à 121° sous 20^{mm} et se prenant par refroidissement en une masse cristalline fondant à 23°.

Les rendements en ces différents produits sont très variables et tantôt c'est l'un ou l'autre qui prédomine sans que nous ayons pu en trouver la cause. Ainsi, en partant de 15^g de benzoylphénylcyclopentène et de 3^g d'amidure de sodium, nous avons obtenu 4^g du produit fondant à 23°, 2^g,5 d'acide benzoïque, 1^g d'amide benzoïque et 5^g du composé fondant à 135°. Dans une autre opération, par contre, nous avons obtenu presque uniquement de l'amide et de l'acide benzoïque, du produit fondant à 23°, et seulement des traces du corps fondant à 135°.

Analyse du produit fondant à 23°. — Substance = 0^g,1801; CO² = 0^g,6045; H²O = 0^g,1395.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹¹ H ¹² .
C.....	91,54	91,67
H.....	8,61	8,33

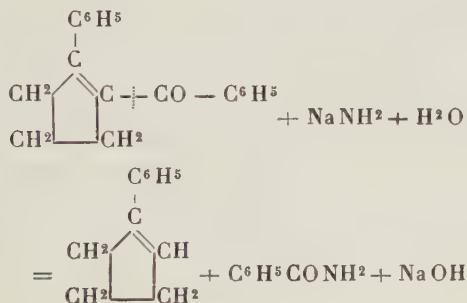
Analyse du produit fondant à 135° :

I. Substance, 0^g,1600; CO², 0^g,4502; H²O, 0^g,1010.

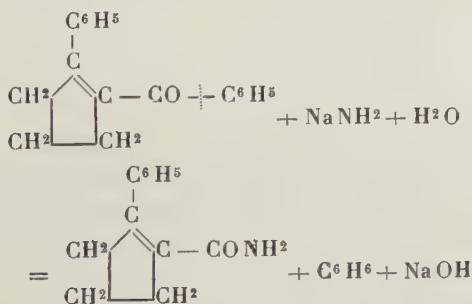
II. 0^g,1651 de substance ont donné 10^{cm}³,7 d'azote à 18° sous 757^{mm}.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹² H ¹³ ON.
C.....	76,75	77,00
H.....	7,01	6,94
N.....	7,58	7,49

Ces résultats nous permettent de conclure que le *benzoyl-1-phényl-2-Δ₁-cyclopentène* s'est dédoublé, sous l'action de l'amidure de sodium, d'une façon analogue au dédoublement de la benzophénone en donnant, d'une part, de l'*amide benzoïque* et du *phényl-Δ₁-cyclopentène* (carbure C¹¹H¹² fondant à 23°) suivant l'équation



et, d'autre part, du *benzène* et de l'*amide* de l'acide *phényl-2-Δ₁-cyclopentène-carbonique-1* (composé C¹²H¹³ON fondant à 135°) suivant l'équation



Faisons remarquer encore que les deux produits fon-

nant à 23° et à 135° que nous avons isolés dans l'action de l'amidure de sodium sur le dibenzoyl-1.4-butane ⁽¹⁾ sont identiques à ceux que nous venons de décrire. Leur présence dans cette réaction, ainsi que celle de l'amide benzoïque, s'explique par la formation intermédiaire de benzoyl-1-phényl-2- Δ_1 -cyclopentène qui se dédouble en carbure et amide sous l'action de l'amidure employé en excès.

Étude du phényl- Δ_1 -cyclopentène.

Le phényl- Δ_1 -cyclopentène est un produit très volatil, à forte odeur de carbure aromatique et doué d'une facilité de cristallisation remarquable. Il fond à 23°, distille à 109° sous 14^{mm} et à 230° à la pression atmosphérique. Il décolore l'eau de brome instantanément et réduit rapidement et à froid une solution aqueuse de permanganate de potasse.

Ses constantes physiques à 25° sont les suivantes :

$$d_4^{25} = 0,9862.$$

	α .	D.	β .	$\beta - \alpha$.
Indice de réfraction.....	1,56723	1,57340	1,59017	»
Réfraction spécifique ...	0,3314	0,3343	0,3423	»
Réfraction moléculaire..	47,71	48,14	49,29	1,58
Réfraction calculée pour C ¹¹ H ¹² F ⁴	46,39	46,73	47,49	1,10
Différence.....	+1,32	+1,41	+1,80	+0,48

Ces résultats nous montrent une exaltation très sensible, aussi bien dans la réfraction que dans la dispersion moléculaire. Elle est due au voisinage de la double liaison cyclopenténique et des liaisons benzéniques qui se trouvent en position conjuguée.

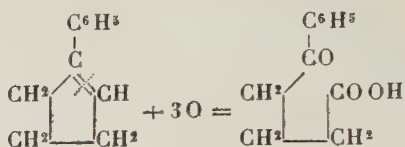
⁽¹⁾ Voir page 346.

Picrate. — Lorsque l'on chauffe le phényl- Δ_1 -cyclopentène en solution alcoolique avec la quantité moléculaire d'acide picrique, on obtient par refroidissement de belles aiguilles orangées qui, projetées sur le bain de mercure, présentent un point de fusion immédiat de $64^{\circ},5$. Ce picrate cristallise facilement dans les solvants hydratés, tels que l'éther humide ou l'alcool, mais se dissocie instantanément dans les solvants anhydres, tels que l'éther de pétrole, l'éther anhydre ou le benzène. Nous nous sommes servi de cette dernière propriété pour en faire l'analyse. Le picrate finement pulvérisé est chauffé quelques instants avec de l'éther de pétrole; on décante le solvant de l'acide picrique solide, puis on abandonne à une douce chaleur la solution étherée et l'acide picrique. Dans ces conditions le carbure s'évapore et il ne reste que l'acide picrique primitivement combiné au phénylcyclopentène.

1^g,003 de picrate ont donné 0^g,6043 d'acide picrique; d'où l'on calcule que le picrate contient 60,7 pour 100 d'acide picrique. La combinaison moléculaire $C^{11}H^{12}$, $C^6H^3O^7N^3$ contient 61,4 pour 100 de cet acide.

Oxydation du phényl- Δ_1 -cyclopentène. — L'oxydation a été réalisée au moyen du permanganate de potasse en solution aqueuse à 5 pour 100. La réaction est vive et, au début, il faut refroidir pour maintenir une température de 50° . L'opération terminée, on essore le bixoyde de manganèse formé, on le lave à l'eau bouillante et l'on concentre au bain-marie les solutions aqueuses réunies. L'acide chlorhydrique précipite dans cette solution des petites aiguilles d'acide γ -benzoylbutyrique qui, après cristallisation dans l'eau bouillante, fondent à 126° . En partant de 1^g de carbure, qu'on a oxydé avec 40^{cm³} de $KMnO^4$ à 5 pour 100, on a obtenu 0^g,8 d'acide γ -benzoylbutyrique. L'acide chromique en solution acétique conduit exactement au même résultat.

Cette oxydation confirme la formule de constitution que nous avons admise :



Réduction du 1-phényl-Δ₁-cyclopentène. — Traité en solution dans l'alcool absolu par du sodium en excès, le phényl-Δ₁-cyclopentène se réduit quantitativement en phénylcyclopentane bouillant à 214°-215°, déjà obtenu par MM. Borsche et Menz (1) par réduction du phényl-1-bromo-3-cyclopentane.

Analyse. — Substance = 0^s,1640; CO² = 0^s,5433; H²O = 0^s,1420.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹¹ H ¹⁴ .
C	90,35	90,41
H	9,62	9,59

C'est un liquide incolore, très mobile, ne réduisant pas le permanganate de potasse et ne décolorant pas l'eau de brome.

Les *constantes physiques* (2) à 25° sont les suivantes :

$$d_{25}^{25} = 0,94319.$$

	α.	D.	β.	γ - α.
Indice de réfraction....	1,52461	1,52867	1,53940	»
Réfraction spécifique....	0,3247	0,3268	0,3323	»
Réfraction moléculaire..	47,41	47,72	48,52	1,11
Réfraction calculée pour				
C ¹¹ H ¹⁴ F ³	46,89	47,20	47,90	1,01
Différence.....	+0,52	+0,52	+0,62	+0,10

(1) *Ber. d. deut. chem. Ges.*, t. XLI, 1908, p. 190.

(2) MM. BORSCHÉ et MENZ (*loc. cit.*) indiquent : $d_{27} = 0,958$; $n_D = 1,5320$.

La réfraction moléculaire du phénylcyclopentane présente donc une légère exaltation, mais la dispersion est sensiblement normale. En comparant ces constantes avec celles du phényl- Δ_1 -cyclopentène, on remarque nettement l'influence exaltante de la double liaison sur la réfraction.

Synthèse du phényl- Δ_1 -cyclopentène. — Nous avons effectué cette synthèse en condensant le bromure de phénylmagnésium avec la cyclopentanone et en déshydratant l'alcool tertiaire ainsi obtenu. L'action du bromure de phénylmagnésium sur la cyclopentanone, dissoute dans de l'éther anhydre, est très vive et le dérivé magnésien se précipite en un magma cristallisé au fond du ballon. Après décomposition du produit de réaction par de l'eau et traitements appropriés, on obtient un liquide distillant de 120° à 160° sous 20^{mm} avec arrêt marqué vers 125°. Le distillat est trouble et tient de l'eau en suspension. Il est constitué par un mélange de carbure et d'alcool tertiaire se déshydratant partiellement par la distillation.

Afin de déshydrater intégralement le phényl-1-cyclopentanol-1 contenu dans la fraction 120°-160°, nous avons traité ce mélange par de l'acide formique concentré en excès. Il y a d'abord dissolution, puis, au bout de quelques instants, formation d'un trouble et précipitation d'une huile insoluble dans l'acide. Après un traitement approprié, nous avons ainsi obtenu un liquide mobile, bouillant de 118° à 119° sous 20^{mm} et se prenant par refroidissement en une masse cristalline fondant à 23°. Ce produit s'est montré identique au phényl- Δ_1 -cyclopentène obtenu par scission du benzoyl-1-phényl-2- Δ_1 -cyclopentène.

En partant de 20^g de cyclopentanone, nous avons obtenu 26^g de carbure, soit un rendement de 92 pour 100.

Les phases de cette synthèse sont représentées par les

Après de nombreuses cristallisations dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, on arrive à scinder ce produit en deux acides, l'un cristallisant en gros prismes fondant à 125° , l'autre cristallisant en tables parallélépipédiques, fondant à 157° . Cette séparation se fait le plus rapidement à la pince. Ces deux acides sont isomères et répondent à la formule $C^{12}H^{22}O^2$.

Micro-analyse (1) de l'acide fondant à 157° .

	I.	II.
	mg	mg
Substance.....	3,528	3,711
CO ²	9,932	10,465
H ² O.....	2,035	2,005

	Trouvé pour 100.	
	I.	II.
C.....	76,78	76,91
H.....	6,45	6,05

Analyse de l'acide fondant à 125° . — Substance = 0^g,2010; CO² = 0^g,5651; H²O = 0^g,1159.

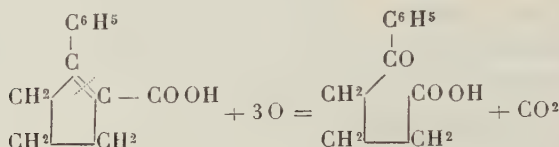
	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹² H ¹² O ² .
C.....	76,67	76,59
H.....	6,41	6,38

Les deux isomères sont peu solubles dans l'eau bouillante, décolorent une solution chloroformique de brome et réduisent à froid une solution alcaline de permanganate de potasse.

Oxydation. — 0^g,4 de l'acide fondant à 157° ont été oxydés avec 15^{cm³} d'une solution aqueuse et alcaline de permanganate de potasse à 5 pour 100. Il y a échauffement spontané de la solution et décoloration rapide du permanganate. Après un traitement approprié, nous avons réussi à isoler, à côté d'un peu de matière première inaltérée, de petites quantités d'acide benzoïque et 0^g,15

(1) D'après la méthode de M. Pregl.

d'acide γ -benzoylbutyrique fondant à 126° . L'acide fondant à 157° a donc la constitution de l'acide phényl-1- Δ_1 -cyclopentène-carbonique-2 et l'oxydation peut se traduire par l'équation



L'acide benzoïque provient d'une oxydation plus avancée de l'acide γ -benzoylbutyrique.

L'oxydation de l'acide $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}_2$ fondant à 125° ne nous a pas conduit à des résultats bien nets. Elle a été faite dans les mêmes conditions que celle de son isomère et nous n'avons réussi à isoler que de l'acide benzoïque. Le peu de matière que nous avons pu consacrer à cette opération ($0^{\text{g}},5$) ne nous a pas permis de rechercher les acides solubles dans l'eau.

Amides des acides $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}_2$. — Les deux acides isomères $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}_2$ ont été transformés en amides par l'action du chlorure de thionyle et de l'ammoniac. $0^{\text{g}},15$ de l'acide fondant à 157° ont été additionnés d'un large excès de chlorure de thionyle, puis chauffés avec précaution au bain-marie. Il se produit un dégagement d'anhydride sulfureux et l'acide se transforme en chlorure. Si l'on chauffe trop longtemps, ou en ne prenant que la quantité théorique de chlorure de thionyle, le chlorure d'acide se décompose. Le chlorure formé, on distille l'excès de chlorure de thionyle sous pression réduite, en chauffant la solution vers 30° , puis on dissout le résidu dans l'éther et l'on fait passer dans cette solution un courant d'ammoniac. Il y a échauffement de la solution et précipitation de chlorhydrate d'ammoniac. En traitant par de l'eau, on obtient, après évaporation de l'éther, des aiguilles

incolores, parfaitement homogènes et fondant à 135°-136°. Ce produit est identique à l'amide phényl-1- Δ_1 -cyclopentène-carbonique-2 qui avait donné naissance, par hydratation, à l'acide fondant à 157°.

Nous avons répété la même opération sur l'acide $C^{12}H^{12}O^2$ fondant à 125°. Nous sommes parti de 0^g,1 d'acide et avons opéré exactement dans les mêmes conditions que pour son isomère. Ici également il faut avoir soin, sous peine de décomposition, de ne chauffer le chlorure qu'avec précaution. Nous sommes ainsi arrivé à une amide fondant à 178°-179°, insoluble dans l'éther et l'éther de pétrole, peu soluble dans l'alcool et le benzène et cristallisant en petites aiguilles par refroidissement de sa solution dans l'eau ammoniacale bouillante.

Micro-analyses (1).

I. Substance = 2^{mg},214; azote = 0^{cm}3,153 à 18° sous 706^{mm}.

Trouvé.

N pour 100..... 7,53

II. Substance = 2^{mg},472; azote = 0^{cm}3,170 à 16° sous 702^{mm}.

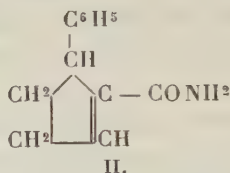
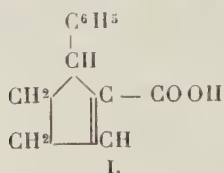
	Trouvé	Théorie
	pour 100.	pour $C^{12}H^{12}ON$.

N	7,50	7,49
---------	------	------

L'acide fondant à 125° et son amide fondant à 178°-179° sont donc des isomères de l'acide et de l'amide phényl-1- Δ_1 -cyclopentène-carbonique-2 et ne diffèrent de ces derniers que par la position de la double liaison. Les données expérimentales que nous possédons ne nous permettent pas de fixer d'une façon certaine la position de cette liaison, mais nous pouvons admettre qu'elle occupe fort probablement la position Δ_2 . L'acide et l'amide auraient alors la constitution de l'acide (formule I)

(1) D'après la méthode de M. Pregl.

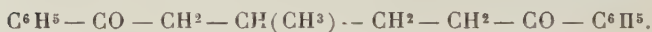
et de l'amide (formule II) phényl-1- Δ_2 -cyclopentène-carbonique-2 :



II. — ACTION DE L'AMIDURE DE SODIUM SUR LA DIPHÉNYL-1.6-MÉTHYL-3-HEXANEDIONE-1.6 OU DIBENZOYL-1.4-MÉTHYL-3-BUTANE.

Un autre exemple de cyclisation de dicétones 1.4 sous l'influence des alcalis nous a été fourni par l'action de l'amidure de sodium sur le dibenzoyl-1.4-méthyl-3-butane.

Préparation de la dicétone.



40^g d'acide β -méthyladipique actif sont additionnés de 30^g de chlorure de thionyle et ce mélange est chauffé 2 heures au bain-marie vers 60°. On élimine l'excès de chlorure de thionyle sous pression réduite et l'on distille l'huile restante. Si l'on a employé dans cette réaction un chlorure de thionyle pur et si l'on distille sous une pression inférieure à 11^{mm}, le chlorure bout sans décomposition vers 126° sous 10^{mm}.

On obtient ainsi, avec de bons rendements, un liquide incolore, très mobile, à odeur piquante. Si la pression est supérieure à 11^{mm}, la décomposition s'amorce et le chlorure se décompose en majeure partie.

Analyse du chlorure de l'acide β -méthyladipique. — Substance = 0^g,2521; AgCl = 0^g,3640.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ⁷ H ¹⁰ O ² Cl ² .
Cl,	35,82	36,04

La condensation du chlorure de l'acide β -méthyladipique avec le benzène a été effectuée dans les mêmes conditions que celle du chlorure d'adipyle, déjà décrite ⁽¹⁾.

On obtient ainsi la dicétone cherchée en même temps qu'une huile très colorée, soluble dans le carbonate de soude et qui n'a pas cristallisé. Elle constitue sans aucun doute un mélange d'acides δ -benzoylvalérique β et γ méthylés.

Le dibenzoyl-1.4-méthyl-3-butane se présente sous la forme de belles aiguilles, solubles dans l'éther, l'alcool et le benzène, insolubles dans l'éther de pétrole et fondant à 54°-55°. Ce produit, même après plusieurs cristallisations dans différents solvants, garde toujours une coloration ambrée, provenant d'une impureté très tenace, difficile à éliminer.

On peut cependant l'obtenir parfaitement incolore en traitant sa solution benzénique bouillante, à plusieurs reprises, par de petites quantités d'amidure de sodium. Mais ce traitement occasionne une perte de matière sans faire varier le point de fusion.

Analyse. — Substance = 0^g, 1525; CO² = 0^g, 4575; H²O = 0^g, 1000,

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹⁹ H ²⁰ O ² .
C	81,69	81,42
H	7,28	7,14

Son pouvoir rotatoire en solution dans l'alcool a été trouvé pratiquement nul, ce qui nous montre que, dans la préparation de la dicétone, cette dernière a été racémisée par le chlorure d'aluminium.

Traitée en solution alcoolique par la quantité correspondante de réactif de Crismer, cette dicétone nous a donné une *dioxime* cristallisant dans l'alcool bouillant

⁽¹⁾ Voir page 343.

en fines aiguilles incolores, solubles dans l'acétate d'éthyle, peu solubles dans l'alcool, très peu solubles dans le benzène, insolubles dans l'éther et fondant à 186°.

Analyse. — Substance = 0^g, 1804; CO² = 0^g, 4867; H²O = 0^g, 1176.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹⁹ H ²² O ³ N ² .
C	73,57	73,55
H	7,24	7,10

Pouvoir rotatoire en solution dans l'acétate d'éthyle à 20°.
— 0^g, 9575 de substance dissous dans 50^{cm}³ d'acétate d'éthyle ont donné, sous une épaisseur de 20^{cm}, une déviation de $\alpha = + 0^{\circ} 16'$.

La racémisation de la dicétone primitive a donc dû être presque totale.

Action de l'amidure de sodium sur le dibenzoyl-1.4-méthyl-3-butane. — L'amidure de sodium réagit sur cette dicétone comme sur le dibenzoyl-1.4-butane en donnant, avec élimination de 1^{mol} d'eau, un produit de cyclisation cyclopenténique.

Une molécule de dibenzoyl-1.4-méthyl-3-butane est dissoute dans du benzène et cette solution est additionnée de 1^{mol} d'amidure de sodium finement pulvérisé. A l'ébullition, la solution prend une teinte rouge et il se dégage 1^{mol} d'ammoniac. Au bout de 2 heures, on décompose par de l'eau glacée et l'on traite le produit de réaction comme nous l'avons indiqué pour la cyclisation du dibenzoyl-1.4-butane. En partant de 15^g de dicétone, 50^g de benzène et 2^g, 15 d'amidure, on obtient, après fractionnement, 10^g d'une huile distillant à 211° sous 12^{mm} et 3^g de fractions plus élevées, bouillant de 220° à 245° sous la même pression. Cette dernière fraction s'est montrée être principalement constituée par de la matière première inaltérée. La fraction 211° a laissé déposer, au bout d'un long repos, de gros prismes baignant dans un liquide incristallisable. Après purification par cristallisa-

tion dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, ils présentent un point de fusion de 55° , mais ne sont pas identiques à la matière première fondant vers la même température. Le mélange des deux produits fond déjà vers 30° .

Analyse du produit fondant à 55° . — Substance = $0^{\circ}5,2178$; $\text{CO}^2 = 0^{\circ}5,6935$; $\text{H}^2\text{O} = 0^{\circ}5,1347$.

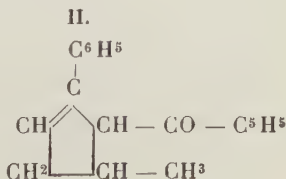
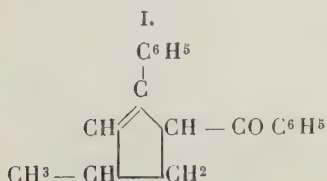
	Trouvé pour 100.	Théorie pour $\text{C}^{19}\text{H}^{18}\text{O}$.
C.....	86,84	87,02
H.....	6,88	6,87

Pouvoir rotatoire en solution alcoolique à 15° . — $1^{\circ}5,3632$ de substance, dissous dans 20^{cm^3} d'alcool absolu, ont produit, sous une épaisseur de 10^{cm} , une déviation de $\alpha_D = -0^{\circ}10'$.

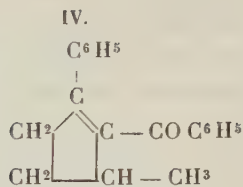
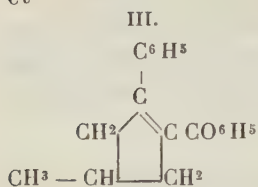
Ici encore, le dérivé est presque entièrement racémisé.

Le composé $\text{C}^{19}\text{H}^{18}\text{O}$ que nous venons de préparer se présente sous la forme de gros prismes jaunes, très solubles dans l'éther, l'alcool et le benzène, peu solubles dans l'éther de pétrole. Il ne décolore pas le brome et réduit lentement à froid, rapidement à chaud, une solution aqueuse de permanganate de potasse. Dans toutes ses propriétés il rappelle le benzoyl-1-phényl-2- Δ_1 -cyclopentène fondant à 53° , que nous avons obtenu par cyclisation du dibenzoyl-1.4-butane.

Parmi les quatre formules de constitution possibles (si nous raisonnons par analogie avec les propriétés de son homologue inférieure), seules les formules III et IV sont admissibles, les formules I et II représentant des produits incolores et décolorant le brome.



et



Nous avons arrêté ici nos recherches sur la constitution de ce produit, car la matière première que nous possédions ne nous aurait pas permis d'entreprendre le long travail certainement nécessaire pour nous prononcer entre ces deux formules de constitution.

(*A suivre.*)



ACTION DE L'AMIDURE DE SODIUM SUR QUELQUES DICÉTONES;

(suite)

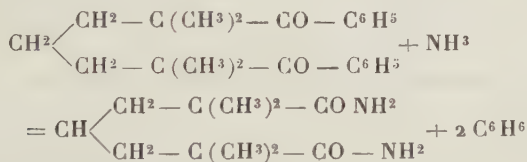
PAR M. ÉDOUARD BAUER.

CHAPITRE II.

Action de l'amidure de sodium
sur les dicétones 1.7-arylées.

DIBENZOYL-1.5-PENTANE OU DIPHÉNYL-1.7-HEPTANEDIONE-1.7.

Dans un travail précédent nous avons montré que la diphenyl-1.7-tetramethyl-2.2.6.6-heptanedione-1.7 se comporte vis-à-vis de l'amidure de sodium comme une triacetylacétophénone, en se scindant sous l'influence de ce réactif en benzène et diamide de l'acide $\alpha\alpha'$ -tétraméthylpimélique ⁽¹⁾ :



D'une façon analogue, le dibenzoyl-1.5-pentane devait réagir, dans les mêmes conditions, comme l'acétophénone, en donnant naissance à un dérivé sodé. L'expérience nous a cependant montré que cette réaction ne se passait pas dans ce sens, mais qu'elle conduisait à des produits de cyclisation, comme dans le cas du dibenzoyl-1.4-butane.

Le dibenzoyl-1.5-pentane, déjà préparé par MM. Kipping et Perkin ⁽²⁾ par saponification de l'éther α - ω -diben-

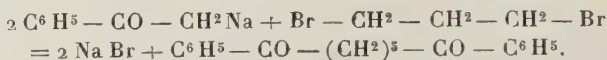
⁽¹⁾ A. HALLER et Ed. BAUER, *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. CLII, 1911, p. 1638.

⁽²⁾ KIPPING et PERKIN, *Soc.*, t. LV, p. 347.

Ann. de Chim., 9^e série, t. I. (Mai 1914.)

zoylcaproïque, a été obtenu par nous en traitant un mélange de chlorure de piméyle et de benzène par du chlorure d'aluminium.

Nous avons d'abord essayé sans succès, de l'obtenir par la méthode qui nous avait conduit à son dérivé tétraméthylé, par condensation de bromure de triméthylène avec de l'acétophénone sodée, suivant l'équation



Dans cette opération on n'obtient cependant que des produits de condensation plus élevée, distillant au-dessus de 300° sous pression réduite.

L'acide pimélique a été en partie préparé par le procédé de J. Perkin ⁽¹⁾, modifié par MM. E. Blaise et Koehler ⁽²⁾ par condensation du bromure de triméthylène sur le malonate d'éthyle sodé ⁽³⁾ et saponification de l'éther tétracarbonique obtenu, et en partie par le procédé de M. V. Braun ⁽⁴⁾ en partant de la pipéridine et en

(1) J. PERKIN, *Soc.*, t. LIX, p. 818.

(2) E. BLAISE et KOEHLER, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. V, 1909, p. 686.

(3) Dans cette réaction on peut aussi remplacer l'alcoolate de sodium par de l'amidure : A une solution toluénique de malonate d'éthyle on ajoute 1^{mol} d'amidure de sodium finement pulvérisé. Sans réaction violente, il se dégage un peu d'ammoniac et le contenu du ballon se prend en une masse butyreuse. On porte la solution à l'ébullition et sans attendre la fin du dégagement d'ammoniac, on ajoute avec précaution et peu à peu 0^{mol},5 de bromure de triméthylène. La réaction, une fois amorcée, est vive, l'ammoniac restant se dégage et le précipité gélatineux disparaît pour faire place à un précipité de bromure de sodium. On traite alors le produit de réaction par de l'eau, et la solution toluénique, bien lavée, est fractionnée sous pression réduite. Les rendements en triméthylène dimalonate d'éthyle sont les mêmes que ceux obtenus par MM. Blaise et Koehler.

(4) Voir BRAUN, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, t. XXXVII, 1905, p. 2915 et 3210.

passant par la benzoylpipéridine, le 1.5-dibromopentane et le 1.5-dicyanopentane.

Le chlorure de piméyle, obtenu par l'action du chlorure de thionyle sur l'acide pimélique, a été employé soit rectifié dans le vide, soit à l'état brut, après avoir simplement éliminé l'excès de chlorure de thionyle au bain-marie sous pression réduite. La condensation de ce chlorure avec le benzène se fait avec avantage en présence d'un excès de chlorure d'aluminium. A côté du dibenzoyl-1.5-pentane il se forme toujours dans cette réaction un peu d'acide ϵ -benzoylcaproïque.

Les meilleurs rendements ont été obtenus avec les proportions suivantes : Du chlorure de piméyle provenant de 37^g d'acide pimélique, en solution dans 1^l de benzène, est chauffé 1 heure avec 120^g de chlorure d'aluminium concassé. On décante ensuite la solution benzénique du chlorure d'aluminium non entré en réaction et on la décompose par de l'eau glacée additionnée d'acide chlorhydrique. On obtient ainsi 53^g de dibenzoylpentane pur et 7^g d'acide ϵ -benzoylcaproïque, soit un rendement de 82 pour 100 en dicétone et de 13,8 pour 100 en acide.

Le dibenzoyl-1.5-pentane, ainsi obtenu, se présente, après cristallisation, sous la forme de prismes épais, d'une coloration légèrement ambrée et fondant à 68°. Cependant, lorsqu'on examine une cristallisation de ce produit, au sein de l'alcool, à la loupe, on remarque à côté de ces prismes, des agglomérations de fines paillettes neigeuses qui, isolées à la pince, présentent, par projection sur le bain de mercure, un point de fusion de 58°. En continuant de chauffer, le produit se resolidifie et fond à nouveau à 68°. Chauffé lentement il fond à 68°. Le mélange de ces cristaux avec la dicétone fondant à 68° ne produit pas de dépression du point de fusion. A l'analyse, ces cristaux ont montré la même composition centésimale que le dibenzoyl-1.5-pentane.

Analyse. — Substance = 0^g,2098; CO² = 0^g,6267; H²O = 0^g,1360.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹⁹ H ²⁰ O ³ .
C.....	81,45	81,43
H.....	7,20	7,14

Nous nous trouvons donc très probablement en présence d'une modification allotropique peu stable du dibenzoyl-1.5-pentane.

Action de l'amidure de sodium sur le dibenzoyl-1.5-pentane. — Quand on ajoute à une solution de dibenzoyl-pentane (1^{mol}) dans le toluène une molécule d'amidure de sodium finement pulvérisé, on observe déjà à froid un léger dégagement d'ammoniac. A l'ébullition il s'en dégage ainsi $\frac{4}{5}$ de molécule. Au bout de 2 à 3 heures on décompose le produit en le versant sur de la glace. Les eaux alcalines, acidifiées par de l'acide chlorhydrique, ne donnent que des quantités insignifiantes d'un acide résineux. La solution toluénique, lavée, décantée, séchée et distillée au bain-marie sous pression réduite, fournit une huile légèrement jaune qui ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline. La solution étherée de ce produit laissa d'abord déposer de longues aiguilles fondant à 110°, puis de gros prismes brillants fondant à 91°-92°, un peu plus solubles dans le solvant. La séparation complète de ces cristaux est assez pénible et se fait le plus facilement à la pince.

L'analyse de ces deux produits nous a montré qu'ils sont isomères et qu'ils répondent à la formule C¹⁹H¹⁸O.

Analyse du produit fondant à 110°. — Substance = 0^g,2000; CO² = 0^g,6379; H²O = 0^g,1280.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹⁹ H ¹⁸ O.
C.....	86,99	87,03
H.....	7,11	6,87

Analyse du produit fondant à 92°. — Substance = 0^g,1774 ;
CO² = 0^g,5642 ; H²O = 0^g,1129.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹⁹ H ¹⁸ O.
C.....	86,74	87,03
H	7,07	6,87

Ces deux composés se sont donc formés par déshydratation du dibenzoyl-1.5-pentane.

Étude du composé C¹⁹H¹⁸O fondant à 92°.

Ce composé se dépose de sa solution étherée en gros prismes et de sa solution dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, en tablettes rectangulaires. Il est très peu soluble dans l'éther de pétrole, soluble dans l'alcool, le benzène, l'acétone et le chloroforme. Il ne décolore pas le brome, ne réduit ni une solution aqueuse, ni une solution acétonique de permanganate de potasse et ne donne pas de semicarbazone.

Les constantes physiques sont les suivantes :

Cryoscopie. — 0^g,3970 de substance, dissous dans 18^g,908 de benzine, ont produit un abaissement de 0°,415, d'où l'on calcule le poids moléculaire 258. La formule C¹⁹H¹⁸O exige le poids moléculaire 261.

Réfraction à 25° en solution toluénique (1). — Densité d'une solution contenant 5,671 pour 100 de produit ; $d_4^{25} = 0,87100$.

	α .	D.	β .	$\beta - \alpha$.
Indice de réfraction de cette solution.....	1,47574	1,50026	1,51182	»
Réfraction spécifique du produit dissous.....	0,3125	0,3153	0,3222	»
Réfraction moléculaire du produit dissous..	81,87	82,61	84,41	2,54
Réfraction calculée pour C ¹⁹ H ¹⁸ O ⁿ = 7 (2).....	77,81	78,35	79,58	1,77
Différence.....	+ 4,06	+ 4,26	+ 4,83	+ 0,77

(1) Voir, pour les constantes du toluène, ce Mémoire, p. 349.

(2) Nous avons admis que la cyclisation s'est produite avec formation d'une double liaison.

Cette réfraction nous montre une exaltation très sensible avec la théorie $C^{19}H^{18}O''$ ⁷; elle est de l'ordre de grandeur de l'exaltation déjà trouvé avec les produits de cyclisation du dibenzoyl-1.4-butane (1).

Action de l'amidure de sodium sur le composé $C^{19}H^{18}O$ fondant à 92°. — 5^g de cet isomère fondant à 92° ont été dissous dans 50^g de toluène, puis on a ajouté à cette solution la quantité moléculaire d'amidure de sodium finement pulvérisé, soit 0^g,8 et l'on a porté le toluène à l'ébullition. Il ne se dégage que des quantités insignifiantes d'ammoniac, la solution prend une teinte brune et il se forme un léger précipité d'apparence cristalline. Au bout de 2 heures d'ébullition, le produit a été versé dans de l'eau et additionné d'éther. Il se précipite immédiatement, dans ces conditions, des aiguilles peu colorées, fondant au-dessus de 250°. Ce produit est essoré et la solution toluénique, décantée, est bien lavée. Par évaporation, elle laisse déposer des cristaux de benzamide fondant à 127°. La solution, débarrassée de ces cristaux, est ensuite distillée sous pression réduite. On obtient ainsi un liquide bouillant de 120° à 150°, sous 20^{mm}, contenant encore de la benzamide dont il fut débarrassé par ébullition avec de la potasse alcoolique. Ainsi purifié, le liquide a distillé de 128° à 132° sous 20^{mm}. Les eaux alcalines, décantées de la solution toluénique, contenaient de l'acide benzoïque.

Dans cette réaction nous avons ainsi obtenu environ 1^g du produit fondant au-dessus de 250° et 1^g,5 du liquide bouillant de 128°-132°.

Produit bouillant de 128°-132°. — L'analyse assigne à ce produit la formule d'un carbure $C^{12}H^{14}$.

(1) Voir ce Mémoire, p. 349 et 358.

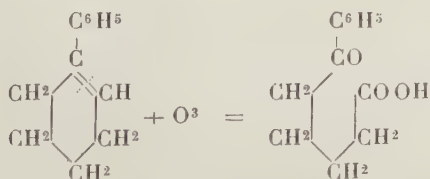
Analyse. — Substance = 0^g,1202; CO² = 0^g,3990; H²O = 0^g,1001.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹² H ¹⁴ .
C	90,53	91,14
H	9,26	8,86

C'est un liquide très mobile, à odeur de carbure rappelant beaucoup celle de l' α -phénylcyclopentène, ne donnant pas de picrate, décolorant instantanément l'eau de brome et réduisant une solution aqueuse de permanganate de potasse. L'oxydation permanganique nous a fourni de l'acide δ -benzoylvalérique. Elle a été faite avec une solution à 4 pour 100 de permanganate de potasse et à une température de 50°-60°. L'oxydation achevée, on a essoré le bioxyde de manganèse qu'on a bien lavé avec de l'eau bouillante, puis on a réuni les solutions aqueuses qui furent concentrées et sursaturées avec de l'acide chlorhydrique. Le précipité obtenu cristallise dans de l'eau bouillante en fines aiguilles fondant à 77°-78°, identiques à l'acide δ -benzoylvalérique.

En partant de 0^g,4 de carbure nous avons obtenu environ 0^g,15 d'acide δ -benzoylvalérique pur.

Le carbure doit donc posséder la constitution du phényl- Δ_1 -cyclohexène et l'oxydation peut se traduire par l'équation



Synthèse du phényl- Δ_1 -cyclohexène ou α -phénylcyclohexène. — Par l'action du bromure de phénylmagnésium sur la cyclohexanone, MM. Sabatier et A. Mailhe ⁽¹⁾

⁽¹⁾ SABATIER et MAILHE, *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. LXXXVIII, 1904, p. 1323.

ont obtenu de l' α -phényl- α -oxycyclohexane, qui, chauffé à 180° avec du chlorure de zinc, leur a donné un carbure $C^{12}H^{14}$ dont ces savants n'ont pas cherché à établir la constitution. Nous avons répété cette opération, mais au lieu de déshydrater l'alcool tertiaire obtenu, avec du chlorure de zinc, nous l'avons déshydraté avec de l'acide formique comme dans le cas de la déshydratation de l' α -phényl- α -oxycyclopentane (1). On obtient ainsi, avec des rendements presque quantitatifs, un liquide très réfringent, distillant à 131° sous 20^{mm} et à 250° à la pression ordinaire. Ce carbure possède les mêmes propriétés que l' α -phénylcyclohexène obtenu par scission du produit $C^{19}H^{18}O$ fondant à 92°. Il ne donne pas de picrate, et, oxydé avec une solution aqueuse à 4 pour 100 de permanganate de potasse légèrement alcaline, il a également fourni de l'acide δ -benzoylvalérique fondant à 78°.

La *réfraction* de σ -phénylcyclohexène à 25°,15 est la suivante :

$$d_{\frac{1}{4}}^{25,15} = 0,98712.$$

	α .	D.	β .	$\alpha - \beta$.
Indice de réfraction....	1,56131	1,56692	1,58141	»
Réfraction spécifique..	0,3282	0,3309	0,3378	»
Réfraction moléculaire.	51,86	52,28	53,38	1,52
Réfraction calculée pour				
$C^{12}H^{14} \frac{1}{4}$	50,99	51,35	52,16.	1,17
Différence	+ 0,87	+ 0,93	+ 1,22	+ 0,35

La réfraction trouvée expérimentalement est donc très sensiblement plus élevée que la réfraction théorique, tout en étant moins exaltée que celle de l' α -phénylcyclopentène (2).

Composé fondant au-dessus de 250°. — Par refroidisse-

(1) Voir ce Mémoire, p. 367.

(2) Voir ce Mémoire, p. 366.

ment de sa solution alcoolique bouillante, ce corps se dépose sous la forme de petites aiguilles blanches, fondant sur le bloc Maquenne à 280° , très peu solubles dans l'alcool et le benzène froid, un peu plus solubles à chaud dans ces solvants, insolubles dans l'éther. Les analyses, qui ont été faites sur quatre échantillons provenant de cristallisations différentes, se rapprochent de la composition d'un corps possédant la formule $C^{13}H^{15}ON$:

	Substance.	CO_2 .	H^2O .
I....	$0,1900$ ont donné	$0,5425$	et $0,1144$
II....	$0,1773$ »	$0,5095$ »	$0,1066$
III....	$0,1779$ »	$0,5073$ »	$0,1070$
IV....	$0,1249$ »	$0,3585$ »	$0,0804$
V....	$0,1704$ »	$10^{cm^3}, 5$ d'azote à $23^{\circ}, 5$ sous $761^{mm}, 5$	

d'où l'on calcule les résultats :

	I.	II.	III.	IV.	V.
C pour 100.....	77,84	78,38	77,77	78,27	»
H »	6,69	6,69	6,68	7,15	»
N »	»	»	»	»	7,10

La théorie pour $C^{13}H^{15}ON$ exige :

C pour 100.....	77,61
H »	7,46
N »	6,97

La teneur trop faible en hydrogène provient probablement d'une impureté qu'il a été impossible d'éliminer par cristallisation.

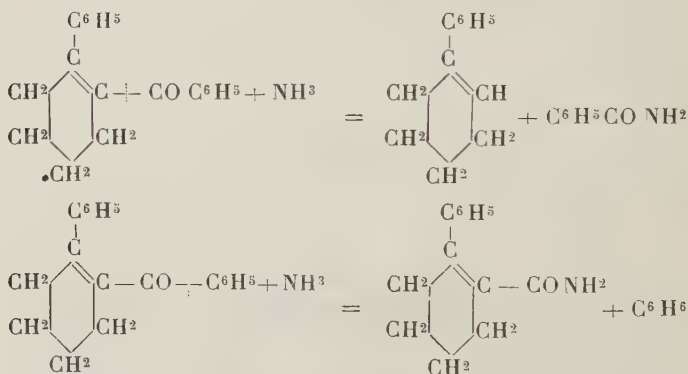
Quand on traite ce composé par de la potasse alcoolique à 50 pour 100, on remarque un dégagement net, mais très lent d'ammoniac, ce qui décèle avec beaucoup de probabilité la fonction amide. Le peu de matière que nous possédions ne nous a pas permis de pousser plus loin l'étude de cette amide.

La présence d' α -phénylcyclohexène, de benzamide et d'une amide en $C^{13}H^{15}ON$ dans l'action de l'amidure

de sodium sur le composé $C^{19}H^{18}O$, fondant à 92° , nous montre une analogie frappante entre cette réaction et la réaction de l'amidure de sodium sur le benzoyl-1-phényl-2- Δ_1 -cyclopentène ($C^{18}H^{16}O$) qui nous avait donné de l' α -phénylcyclopentène, de la benzamide et une amide en $C^{12}H^{13}ON$ (amide phényl-1- Δ_1 -cyclopentène-carbonique-2).

Le composé $C^{19}H^{18}O$ fondant à 92° est donc constitué par le benzoyl-1-phényl-2- Δ_1 -cyclohexène, qui, sous l'influence de l'amidure de sodium, se dédouble, d'une part en α -phénylcyclohexène et en benzamide, et, d'autre part, en benzène et en amide phényl-1- Δ_1 -cyclohexène-carbonique-2, ce dernier composé constituant l'amide $C^{13}H^{15}ON$ fondant à 280° .

Cette réaction est traduite par les équations :



Oxydation chromique du benzoyl-1-phényl-2- Δ_1 -cyclohexène. — L'oxydation de ce composé par le permanganate de potasse étant très lente, nous avons eu recours à l'oxydation chromique en milieu acétique.

A 3^g de benzoylphénylcyclohexène, dissous dans 30^g d'acide acétique cristallisable, nous avons ajouté 2^g,5 d'acide chromique finement pulvérisé. La réaction n'est pas très vive et il faut chauffer environ 1 heure à 60°

pour obtenir la teinte verte des sels de sesquioxydes de chrome. Nous avons alors ajouté de l'eau à cette solution et nous l'avons épuisée avec de l'éther. La liqueur étherée jaune, ainsi obtenue, fut agitée avec de la soude pour lui enlever les acides éventuellement formés. Les eaux alcalines, concentrées et sursaturées avec de l'acide chlorhydrique n'ont pas donné de précipité, ce qui nous montre l'absence d'acides peu solubles dans l'eau. La solution étherée a laissé déposer par évaporation environ 1^g,8 d'un produit jaune d'or, paraissant homogène à première vue. Cependant, examiné à la loupe, il se montre constitué par un mélange de petites aiguilles jaunes et de prismes incolores que nous sommes arrivé à séparer, après de nombreuses cristallisations dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, par des triages à la pince. Nous avons ainsi obtenu 0^g,5 des aiguilles jaunes et 0^g,4 des prismes incolores parfaitement purs.

Le produit jaune, moins soluble dans le mélange d'éther et d'éther de pétrole, se présente sous la forme de longues et fines aiguilles jaune d'or, fondant à 159° et donnant à l'analyse des nombres correspondant à la formule $C^{19}H^{16}O^2$.

Analyse. — Substance = 0^g,1349; CO^2 = 0^g,4077; H^2O = 0^g,0730.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour $C^{19}H^{16}O^2$.
C.	82,42	82,61
H.	6,01	5,80

Le produit incolore, plus soluble dans le mélange d'éther et d'éther de pétrole, y cristallise en gros prismes fondant à 121°⁵ et répondant à la formule $C^{19}H^{18}O^2$.

Analyse. — Substance = 0^g,1626; CO^2 = 0^g,4896; H^2O = 0^g,1008.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour $C^{19}H^{18}O^2$.
C.	82,12	82,02
H.	6,88	6,50

Comptant revenir sur ces produits d'oxydation dans un travail ultérieur, nous ferons simplement remarquer ici que, dans cette oxydation, aucun des groupes phénylés n'a été éliminé à l'état d'acide benzoïque, ce qui nous montre la grande différence réactionnelle qui existe entre la double liaison de ce composé cyclohexénique et celle du composé cyclopenténique correspondant que nous avons étudié dans le Chapitre précédent.

Étude du composé $C^{19}H^{18}O$ fondant à 110° .

Le composé $C^{19}H^{18}O$ fondant à 110° , obtenu dans l'action de l'amidure de sodium sur le dibenzoyl-1.5-pentane, se présente, après cristallisation dans l'éther ou dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, sous la forme de longues aiguilles incolores, très peu solubles dans l'éther à froid, assez solubles à chaud dans ce solvant, solubles dans l'alcool, le benzène, l'acétone et le chloroforme. Sa solution chloroformique ne décolore que lentement le brome en dégageant de l'acide bromhydrique et sa solution acétonique ne réduit pour ainsi dire pas le permanganate de potasse. Il ne donne pas de semicarbazone.

Les constantes physiques sont les suivantes :

Cryoscopie. — $1^g, 2816$ de substance, dissous dans $36^g, 786$ de benzène, ont produit un abaissement de $0^{\circ}, 687$, d'où l'on calcule le poids moléculaire 259 . La formule $C^{19}H^{18}O$ exige un poids moléculaire de 261 .

Réfraction moléculaire à 25° en solution toluénique ⁽¹⁾. — Densité d'une solution contenant $5^g, 707$ pour 100 de produit; $d_4^{25} = 0,87189$.

⁽¹⁾ Voir, pour les constantes du toluène, ce Mémoire, p. 349.

	α .	D.	β .	$\beta-\alpha$.
Indice de réfraction de la solution.....	1,49646	1,50095	1,51252	»
Réfraction spécifique du corps dissous.....	0,3136	0,3164	0,3231	»
Réfraction moléculaire du corps dissous....	82,17	82,91	84,65	2,48
Réfraction calculée pour $C^{19}H^{18}O^{\eta=7}$ (1).....	77,81	78,35	79,58	1,77
Différence.....	+ 4,36	+ 4,56	+ 5,07	+0,71

La réfraction de ce composé, est sensiblement la même que celle de son isomère (2), fondant à 92°.

Action de l'amidure de sodium sur le composé $C^{19}H^{18}O$ fondant à 110°. — L'action de cet agent sur le produit fondant à 110° nous a montré qu'il se forme partiellement, avec dégagement d'ammoniac, un dérivé sodé que l'eau décompose en régénérant intégralement la matière première.

2^g,6 du composé fondant à 110°, dissous dans 20^g de toluène, sont additionnés de 0^g,4 d'amidure de sodium. Il se dégage la quantité d'ammoniac correspondant à 0^{mol},5 par molécule de produit mise en œuvre, la solution brunit légèrement et l'amidure entre en partie en solution.

Après 4 heures d'ébullition, nous avons décomposé par de l'eau et nous avons régénéré presque intégralement la matière première fondant à 110°. Les eaux alcalines, sursaturées avec de l'acide chlorhydrique, n'ont donné qu'un faible louche.

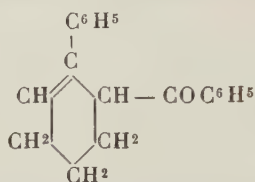
Au sein du benzène, le dégagement d'ammoniac n'est que très faible, et au sein du xylène, les résultats sont les mêmes qu'au sein du toluène.

Cette réaction nous montre que l'atome d'oxygène du produit $C^{19}H^{18}O$ fait très probablement partie d'un groupe cétonique et que l'atome de carbone situé en α vis-à-vis de ce groupe doit être uni à un atome d'hydrogène

(1) Nous avons admis que la cyclisation s'est produite avec formation d'une double liaison.

(2) Voir page 381.

substituable. En nous reportant au mode de préparation et aux propriétés du benzoyl-1-phényl-2- Δ_2 -cyclopentène obtenu par cyclisation du dibenzoyl-1.4-butane, on ne peut manquer de remarquer la ressemblance frappante qui existe entre ce produit $C^{18}H^{16}O$ et le produit $C^{19}H^{18}O$ que nous étudions. Nous pouvons donc lui attribuer par analogie avec son homologue inférieur la formule de constitution du benzoyl-1-phényl-2- Δ_2 -cyclohexène :



La synthèse de ce produit, que nous allons décrire, apporte un argument décisif en faveur de cette formule.

Synthèse du benzoyl-1-phényl-2- Δ_2 -cyclohexène. — M. S. Krapiwine (1) a montré que les chlorures d'acides réagissent, en présence de chlorure d'aluminium, sur les composés aliphatiques non saturés en donnant naissance à des combinaisons organo-aluminiques, décomposables par l'eau avec formation d'un dérivé acylé du composé non saturé. Il admet dans cette réaction la formation d'un produit chloré intermédiaire, provenant de la fixation du chlorure d'acide sur la liaison éthylnique.

Dans un travail plus récent (2), fait indépendamment du travail de M. Krapiwine, M. Darzens a également étudié l'action des chlorures d'acides sur les composés aliphatiques non saturés, en présence de chlorure d'aluminium. Il a ainsi obtenu des combinaisons organo-aluminiques, qui, décomposées, par l'eau, lui ont donné

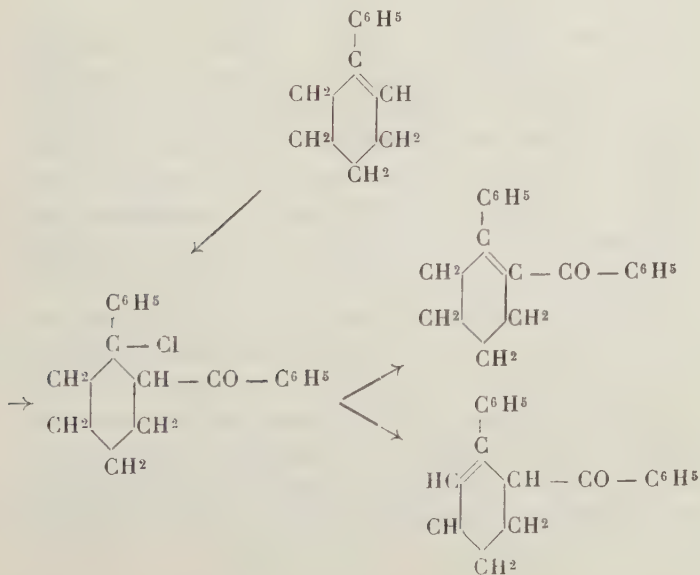
(1) S. KRAPIWIN, *Bull. Soc. imp. de Naturalistes de Moscou*, septembre 1908, p. 1-176.

(2) DARZENS, *C. R. Acad. Sc.*, t. CL, mars 1910, p. 707-710. — DARZENS et ROST, *C. R. Acad. Sc.*, t. CLI, 1910, p. 758.

des produits d'addition du chlorure d'acide sur la liaison éthylnique. Ces produits chlorés, non isolés à l'état de pureté, traités par de la diéthylaniline à 180°, perdent de l'hydracide pour donner le dérivé acylé non saturé correspondant avec des rendements supérieurs à ceux obtenus par M. Krapiwîn. M. Darzens a également montré qu'on peut remplacer le chlorure d'aluminium par d'autres chlorures et en particulier par le chlorure d'antimoine.

A l'aide de cette réaction il nous était facile de tenter la synthèse du benzoylphénylcyclohexène.

En effet, l'action du chlorure de benzoyle sur l' α -phénylcyclohexène doit nous conduire au benzoyl-1-phényl-2-chloro-2-cyclohexane qui, traité par de la diéthylaniline, doit, par perte d'hydracide, nous donner soit le benzoyl-1-phényl-2- Δ_1 -cyclohexène, soit du benzoyl-1-phényl-2- Δ_2 -cyclohexène. Or ces deux combinaisons représentent précisément les deux produits que nous avons obtenus par cyclisation du dibenzoyl-1.5-pentane :



L'expérience nous a montré que le chlore ne s'élimine, non pas avec l'hydrogène voisin du groupe cétonique, mais avec l'hydrogène fixé sur l'atome en position 3, car nous avons obtenu, dans cette réaction, uniquement un produit fondant à 110° , identique à celui qui provient de la cyclisation du dibenzoyl-1.5-pentane.

Il est intéressant de remarquer qu'en partant d'un composé cyclohexénique, possédant la double liaison en position Δ_1 , nous sommes arrivé à un autre dérivé possédant la double liaison en position Δ_2 . La réaction de MM. Friedel et Craft n'expliquerait pas cette migration de la double liaison; par contre, l'hypothèse de MM. Krapivin et Darzens, admettant la formation d'un dérivé chloré intermédiaire, l'explique parfaitement bien.

Remarquons encore que, dans cette réaction, le radical benzoyle s'est porté sur l'atome de carbone le moins substitué.

Les conditions expérimentales, dans lesquelles nous nous sommes placé, ont été les suivantes :

Dans une solution, refroidie au-dessous de 0° , de 9^g d' α -phénylcyclohexène et 8^g de chlorure de benzoyle dans 40^g de sulfure de carbone, nous avons ajouté par petites portions 8^g de chlorure d'aluminium pulvérisé en ayant soin d'agiter fréquemment le contenu du ballon. Peu à peu le chlorure d'aluminium se transforme, sans dégagement de HCl, en une huile rouge, insoluble dans le sulfure de carbone.

Au bout de 2 heures, nous avons ajouté de la glace dans le ballon et la combinaison aluminique rouge s'est dissoute en donnant une liqueur presque incolore. Nous avons décanté la solution sulfocarbonique que nous avons bien lavée, puis nous avons ajouté un large excès de diéthylaniline et avons chassé le sulfure de carbone au bain-marie. L'huile restante fut chauffée 1 heure au bain

métallique vers 180°, puis agitée avec de l'acide chlorhydrique étendu pour enlever la diéthylaniline en excès. Enfin le produit, qui contenait encore du chlorure de benzoyle en excès, en fut débarrassé par traitement à la potasse alcoolique à froid.

Nous avons ainsi obtenu une huile neutre qui ne tarda pas à laisser déposer des aiguilles. Fondant, après cristallisation dans de l'éther, à 110°, nous avons obtenu 25,5 de produit pur, identique au produit fondant à 110° obtenu dans la cyclisation du dibenzoyl-1.5-pentane. Les rendements en benzoyl-1-phényl-2- Δ_2 -cyclohexène sont de 17 pour 100 de la théorie.

ÉTUDE DES α -BENZOYLCYCLOPENTANONE ET HEXANONE;

PAR M. ÉDOUARD BAUER.

Dans la préparation du dibenzoyl-1.4-butane et du dibenzoyl-1.5-pentane par l'action des chlorures d'adipyle et de pimélyle sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium, nous avons obtenu comme produits secondaires les acides δ -benzoylvalérique et ϵ -benzoylcaproïque (1).

Les acides ϵ et ζ -cétoniques aromatiques connus étant peu nombreux, nous avons fait une étude plus approfondie de ces deux acides, principalement au point de vue de leur cyclisation en dérivés cyclopentanique et cyclohexanique. Cette condensation avait déjà été étudiée dans la série grasse par MM. E. Blaise et Koehler (2) qui ont démontré que les éthers ϵ -cétoniques donnaient naissance

(1) Voir précédent Mémoire, p. 344 et 379.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. V, 1909, p. 681; t. VII, 1911, p. 215.

à des α -acidylcyclopentanones et les éthers ζ -cétoniques à des α -acidylcyclohexanones.

L'étude de l' α -benzoylcyclopentanone et de l' α -benzoylcyclohexanone, qui, en tant que β -dicétones semicycliques jouissent de propriétés très spéciales, fera l'objet du présent Mémoire.

α -benzoylcyclopentanone.

ACIDE δ -BENZOYLVALÉRIQUE.

Cet acide, obtenu comme produit secondaire dans la préparation du dibenzoyl-1.4-butane, se précipite, par refroidissement de sa solution aqueuse bouillante, en paillettes très peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et l'éther, et fondant à 78°.

Analyse. — Substance = 0^g,2185; CO² = 0^g,5588; H²O = 0^g,1400.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹² H ¹⁴ O ² .
C.....	69,75	69,90
H.....	7,10	6,80

Traité, en solution acétique, par la semicarbazide, l'acide δ -benzoylvalérique donne *une semicarbazone* fondant à 183° et cristallisant, par refroidissement de sa solution alcoolique bouillante, en petites aiguilles microscopiques, très peu solubles dans l'éther et le benzène.

Analyse. — Substance = 0^g,1747; CO² = 0^g,3774; H²O = 0^g,1021.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹³ H ¹¹ O ³ N ³ .
C.....	59,23	59,35
H.....	6,49	6,46

Éther méthylique. — L'éther méthylique de l'acide δ -benzoylvalérique s'obtient très facilement en dissolvant l'acide cétonique dans de l'alcool méthylique absolu, et en saturant cette solution à froid par de l'acide chlorhy-

drique gazeux sec. Au bout de 24 heures, on isole l'éther cherché sous la forme d'une huile, distillant à 189° sous 15^{mm} et cristallisant par refroidissement. En partant de 12^g d'acide, nous avons obtenu 12^g d'éther méthylique.

Le δ -benzoylvalérate de méthyle cristallise au sein de l'alcool méthylique en gros prismes, très solubles dans l'éther, l'alcool et le benzène, et fondant à 36°₅.

Analyse. — Substance = 0^g,2040; CO² = 0^g,5309; H²O = 0^g,1348.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹³ H ¹⁶ O ³ .
C.....	70,93	71,00
H.....	7,34	7,27

Éther éthylique. — L'éther éthylique a été préparé comme l'éther méthylique. On obtient ainsi un liquide légèrement jaune, distillant à 189° sous 11^{mm} et se prenant, par refroidissement, en cristaux. Par cristallisation au sein de l'alcool, on obtient ce corps sous forme de pailettes fondant à 30°-30°₅, solubles dans l'éther et le benzène.

Analyse. — Substance = 0^g,1934; CO² = 0^g,5109; H²O = 0^g,1357.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹⁴ H ¹⁸ O ³
C.....	71,53	71,79
H.....	7,80	7,69

Éther isoamylique. — Cet éther a été préparé en partant du sel de sodium de l'acide benzoylvalérique que nous avons chauffé, en solution dans l'alcool isoamylique, avec de l'iodure d'isoamyle. Par ébullition à la pression ordinaire, la double décomposition est très lente; elle est plus rapide on opérant sous pression. Ainsi dans une opération où nous sommes parti de 20^g d'acide δ -benzoylvalérique, nous avons obtenu, après 25 heures de chauffe à 150° en autoclave, 18^g d'éther isoamylique et 5^g d'acide régénéré (rendement : 90 pour 100). Le δ -benzoylvalérate

d'isoamyle se présente sous la forme d'une huile jaune, peu mobile et bouillant de 213° à 214° sous 12^{mm} .

Analyse. — Substance = $0^{\text{g}},1986$; $\text{CO}_2 = 0^{\text{g}},5366$; $\text{H}_2\text{O} = 0^{\text{g}},1564$.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour $\text{C}^{17}\text{H}^{24}\text{O}^3$.
C.....	73,69	73,91
H.....	8,75	8,70

CYCLISATION DES ÉTHERS δ -BENZOYLVALÉRIQUES :
 α -BENZOYLCYCLOPENTANONE.

La cyclisation des éthers cétoniques se fait en général au moyen de l'alcoolate de sodium pulvérulent ⁽¹⁾. L'amidure de sodium a cependant déjà été employé avec avantage par MM. Bouveault et R. Locquin ⁽²⁾ pour la cyclisation des éthers adipiques, condensation se rapprochant beaucoup de la cyclisation des éthers α -cétoniques. C'est à l'amidure de sodium également que nous nous sommes adressé pour effectuer la cyclisation des éthers δ -benzoylvalériques.

On ajoute $1^{\text{g}},75$ d'amidure de sodium, finement pulvérisé, à une solution étherée de 10^{g} de δ -benzoylvalérate d'éthyle. Le dégagement d'ammoniac commence déjà à froid et augmente à l'ébullition. Au bout d'une heure, le dégagement ayant cessé ⁽³⁾, nous avons versé la solution étherée, qui tenait en suspension un précipité jaune, dans

⁽¹⁾ VERLAENDER, *Liebig' Ann.*, t. CCXCXIV, p. 270. — E. BLAISE et MAIRE, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. III, 1908, p. 424. — E. BLAISE et KOEHLER, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. VII, 1910, p. 221 et 711.

⁽²⁾ BOUVEAULT et LOCQUIN, *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. CXLVI, 1908, p. 138; *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. III, p. 432 et suiv.

⁽³⁾ Il se dégage ainsi $\frac{5}{6}$ de molécule d'ammoniac pour 1^{mol} d'éther cétonique.

de l'eau glacée, additionnée de la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour neutraliser la soude formée. La liqueur étherée, décantée, fut ensuite agitée avec une lessive de soude refroidie au-dessous de 0° . Débarrassée ainsi des produits acides, elle ne contient plus que de petites quantités d'éther δ -benzoylvalérique ayant échappé à la réaction. La solution alcaline, fortement colorée en jaune est immédiatement acidulée avec de l'acide chlorhydrique et agitée avec de l'éther. Cette solution étherée, lavée, décantée, et séchée, donne finalement un liquide jaune, épais, distillant de 172° à 173° sous 12^{mm} .

La fraction 172° - 173° se prend par refroidissement en une masse cristalline fondant à 33° - 34° . Purifiée par cristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, on l'obtient en paillettes jaunes fondant à 41° - 42° . Ces paillettes sont solubles dans les alcalis et dans presque tous les solvants organiques.

En remplaçant dans cette réaction l'éther anhydre par du benzène, la condensation est terminée au bout d'une demi-heure d'ébullition et, après avoir versé le produit de réaction dans de l'eau glacée acidulée, on peut le distiller sans passer par le sel de sodium. Les rendements, en produit pur, sont de 80 à 90 pour 100 de la théorie.

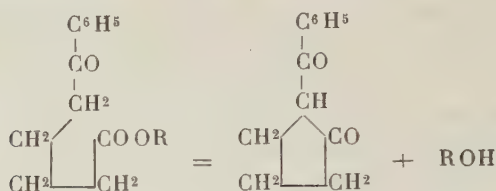
Les éthers méthylique et isoamylique se cyclisent dans les mêmes conditions que l'éther éthylique et conduisent, avec de bons rendements, au même produit de cyclisation.

Analyse. — Substance = $0^{\text{g}},2288$; $\text{CO}_2 = 0^{\text{g}},6417$; $\text{H}_2\text{O} = 0^{\text{g}},1327$.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}_2$.
C.....	76,49	76,60
H.....	6,44	6,38

Nous nous trouvons donc bien en présence de l' α -ben-

zoylcyclopentanone formée suivant l'équation



L' α -benzoylcyclopentanone donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge sang, avec formation d'un sel ferrique que l'on peut extraire à l'éther. Cette propriété, caractéristique de la fonction érolique, nous indique qu'au moins l'un des groupes cétoniques de cette dicétone se trouve érolisé.

Agitée avec une solution d'acétate de cuivre aqueuse ou alcoolique à froid, la benzoylcyclopentanone donne *un sel cuivrique* gris vert, insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'acétone en donnant une solution vert émeraude.

Analyse. — Sel de cuivre = 0^g,5725; Cu O = 0^g,1023.

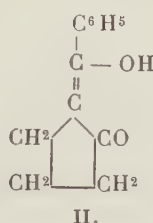
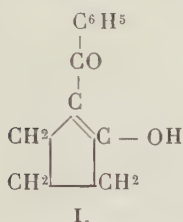
	Trouvé pour 100.	Théorie pour [C ¹² H ¹¹ O ²] Cu.
Cu	14,27	14,40

Ce sel de cuivre, mis en suspension dans l'eau, donne sous l'action de l'hydrogène sulfuré un dépôt de sulfure du cuivre avec mise en liberté d' α -benzoylcyclopentanone fondant à 41^o.

L'ouverture de la chaîne cyclopentanique se fait très facilement par les alcalis, même à froid. Quand on ajoute de l' α -benzoylcyclopentanone à une solution aqueuse de soude, elle s'y dissout d'abord en donnant une solution jaune d'un sel de sodium. Les acides précipitent de cette solution fraîchement préparée de la benzoylcyclopentanone presque inaltérée. Si on laisse reposer la solution aqueuse du sel de sodium, elle se décolore lentement à

froid, rapidement à chaud et les acides précipitent alors de cette solution de l'acide δ -benzoylvalérique fondant à 78° .

Cette scission nous montre que le groupe cétonique éno-lisé se trouve très probablement dans la chaîne fermée (formule I) et non pas dans la chaîne latérale (formule II). En effet, sous l'action des alcalis, un composé présentant la constitution II devrait plutôt fournir de la cyclopentanone et du benzoate de soude :



Nous envisagerons le produit de cyclisation de l'éther δ -benzoylvalérique comme constitué par du *benzoyl-1-oxy-2- Δ_1 -cyclopentène*.

Cette formule est également appuyée par les indices de réfraction de ce composé.

Indices de réfraction. — Les indices de réfraction ont été pris au sein du toluène et au sein de l'alcool absolu.

I. Une solution toluénique ⁽¹⁾ contenant 5,895 pour 100 de substance possède la densité

$$d_4^{25,2} = 0,87170.$$

	$\alpha.$	D.	$\beta.$	$\beta - \alpha.$
Indice de réfraction de cette solution à $25^{\circ},2$.	1,49652	1,50123	1,51349	»
Réfraction spécifique du corps dissous...	0,3023	0,3079	0,3209	»
Réfraction moléculaire du corps dissous...	56,83	57,88	60,34	3,51

⁽¹⁾ Voir les constantes du toluène dans le Mémoire précédent, p. 349.

II. Constantes de l'alcool :

$$d_4^{25,2} = 0,78534.$$

Réfraction à 25°,2

$$n_\alpha = 1,35991; \quad n_D = 1,36163; \quad \beta = 1,36570.$$

Une solution alcoolique contenant 6,454 pour 100 de substance a la densité

$$d_4^{25,2} = 0,80310.$$

	α .	D.	β .	$\beta - \alpha$.
Indice de réfraction de la solution à 25°,2....	1,37165	1,37377	1,37909	»
Réfraction spécifique du corps dissous.....	0,3090	0,3136	0,3283	»
Réfraction moléculaire du corps dissous.....	58,09	58,96	61,73	3,64

III. Même alcool. Densité de la solution contenant 4,520 pour 100 de produit :

$$d_4^{25} = 0,79789.$$

	α .	D.	β .	$\beta - \alpha$.
Indice de réfraction de cette solution à 25°...	1,36816	1,37018	1,37514	»
Réfraction spécifique du corps dissous.....	0,3089	0,3140	0,3290	»
Réfraction moléculaire du corps dissous.....	58,07	59,02	61,86	3,79

Le Tableau suivant contient les réfractions et dispersions moléculaires (M) de la benzoylcyclopentanone en solutions alcoolique et toluénique, ainsi que les valeurs calculées théoriquement pour les formes cétonique ($C^{12}H^{12}O''|_3$) et énolique ($C^{12}H^{12}O''O|_4$).

	α .	D.	β .	$\beta - \alpha$.
M alcoolique.....	58,08	59,99	61,80	3,72
M toluénique.....	56,83	57,88	60,34	3,51
M calculée pour cétone.....	51,50	51,84	52,60	1,10
M calculée pour émol.....	52,52	52,88	53,71	1,19

Nous remarquons une différence très sensible entre les réfractions en solution toluénique et en solution alcoolique, écart qui est ici de 1 unité environ. Dans un travail antérieur ⁽¹⁾, nous avons déjà attiré l'attention sur des résultats semblables relatifs à la réfraction de dérivés phénoliques. L'action exaltante de l'alcool est un fait très général, alors que le toluène ne modifie que très peu la réfraction des composés qu'il tient en solution.

Comme on pouvait s'y attendre, la benzoylcyclopentanone, possédant la forme érolique, devait présenter une réfraction moléculaire très supérieure à la théorie. On sait en effet que la formation d'une double liaison en position conjuguée a une influence exaltante très marquée sur la réfraction et sur la dispersion moléculaire. D'un autre côté, les travaux de MM. A. Haller et P.-Th. Muller ⁽²⁾ concernant les réfractions des acides méthénique et méthinique et de leurs sels de soude ont montré l'exaltation très sensible qui se produit dans le passage de la forme cétonique à la forme érolique (sel de soude) de ces intéressants dérivés.

Dans le cas de l' α -benzoylcyclopentanone, l'exaltation pour la série D est de 5 unités et pour la dispersion β - α de plus de 1 unité.

Semicarbazone de l' α -benzoylcyclopentanone. — Traitée par de la semicarbazide en solution acétique ou alcoolique, l' α -benzoylcyclopentanone donne naissance à une *disemicarbazone* se présentant sous la forme de petites aiguilles, insolubles dans l'éther, solubles dans l'alcool bouillant et fondant avec décomposition à 235° (point de fusion immédiat sur le bain de mercure).

⁽¹⁾ Ed. BAUER, *Thèse Université de Nancy*, 1904, p. 113 et suiv.

⁽²⁾ A. HALLER et P.-Th. MULLER, *Comptes rendus Acad. Sc.*, t. CXXXVIII, 1904, p. 440.

Analyse. — Substance = 0^g,1695; CO² = 0^g,3446; H²O = 0^g,0944.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹⁴ H ¹⁸ O ² N ⁶ .
C	55,45	55,63
H	6,18	5,96

Action de l'isocyanate de phényle. — L'isocyanate de phényle est sans action sur l' α -benzoylcyclopentanone, bien que cette dernière possède la fonction émol. On sait d'ailleurs que les dérivés émoliques ne réagissent que très difficilement sur l'isocyanate de phényle.

α -benzoylcyclohexanone.

ACIDE ϵ -BENZOYLCAPROÏQUE.

Cet acide, obtenu avec des rendements de 10 à 13 pour 100 par l'action du chlorure de piméyle sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium ⁽¹⁾, a déjà été préparé par MM. Kipping et Perkin par saponification de l'éther α - ω -dibenzoylcaproïque ⁽²⁾.

Par cristallisation dans de l'eau bouillante, il constitue des paillettes nacrées, fondant à 85° ⁽³⁾.

Oxime. — Traité en solution alcoolique, à l'ébullition par le sel de Crismer, l'acide ϵ -benzoylcaproïque donne une oxime qui cristallise, au sein de l'alcool, en aiguilles microscopiques, très solubles dans le benzène, et fondant à 74° ⁽⁴⁾.

Semicarbazone. — Elle s'obtient très facilement en chauffant une demi-heure au bain-marie l'acide ϵ -benzoyl-

⁽¹⁾ Voir Mémoire précédent, p. 379.

⁽²⁾ KIPPING et PERKIN, *Soc.*, t. LV, 1889, p. 350.

⁽³⁾ KIPPING et PERKIN (*loc. cit.*) indiquent un point de fusion de 81°-82°.

⁽⁴⁾ KIPPING et PERKIN (*loc. cit.*) indiquent un point de fusion de 75°.

caproïque, en solution acétique, avec les quantités correspondantes de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium. Par refroidissement, de sa solution alcoolique bouillante, elle se précipite en petites aiguilles, insolubles dans l'éther, peu solubles dans le benzène et l'alcool à froid, et fondant à 180° - 181° .

Analyse. — Substance = $0^{\circ},2254$; $\text{CO}^2 = 0^{\circ},5000$; $\text{H}^2\text{O} = 0^{\circ},1438$.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour $\text{C}^{14}\text{H}^{19}\text{O}^3\text{N}^3$.
C	60,50	60,65
H	7,08	6,86

Azote : Substance = $0^{\circ},1132$; azote = $15^{\text{cm}^3},3$ à 25° sous 749^{mm} corr.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour $\text{C}^{14}\text{H}^{19}\text{O}^3\text{N}^3$.
N	15,26	15,16

Éther méthylique. — Cet éther se prépare avec des rendements quantitatifs en laissant reposer 24 heures une solution d'acide ϵ -benzoylcaproïque dans l'alcool méthylique, saturée à froid par de l'acide chlorhydrique gazeux. On obtient ainsi un liquide incolore, peu mobile, distillant de 202° à 204° sous 17^{mm} et se prenant par refroidissement en une masse cristalline fondant à 24° .

Analyse. — Substance = $0^{\circ},2183$; $\text{CO}^2 = 0^{\circ},5722$; $\text{H}^2\text{O} = 0^{\circ},1542$.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour $\text{C}^{14}\text{H}^{18}\text{O}^3$.
C	71,61	71,79
H	7,85	7,69

La *semicarbazone*, obtenue par l'action du chlorhydrate de semicarbazide et de l'acétate de sodium en milieu acétique sur l' ϵ -benzoylcaproate de méthyle, se présente, après cristallisation au sein de l'alcool, en aiguilles microscopiques, peu solubles dans l'éther, solubles dans le benzène bouillant et fondant sur le bain de mercure à 96° en un liquide trouble ne s'éclaircissant que vers 100° .

Analyse. — Substance = 0⁶,1123; CO² = 0⁶,3890; H²O = 0⁶,1722.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹⁵ H ²¹ O ³ N ³ .
C.....	61,67	61,85
H.....	7,25	7,21

Éther éthylique. — L'éther éthylique, préparé dans les mêmes conditions et avec les mêmes rendements que l'éther méthylique, est une huile incolore, à odeur fraîche, et distillant de 199° à 200° sous 13^{mm}.

Analyse. — Substance = 0⁶,1527; CO² = 0⁶,4063; H²O = 0⁶,1131.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹⁵ H ²⁰ O ³ .
C.....	72,56	72,58
H.....	8,23	8,07

Sa semicarbazone cristallise au sein de l'alcool bouillant en petits cristaux dentelés, solubles dans l'acétone, peu solubles dans l'éther bouillant, solubles dans le benzène à chaud et fondant à 125°.

Analyse. — Substance = 0⁶,2221; CO² = 0⁶,5122; H²O = 0⁶,1573.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹⁶ H ²³ O ³ N ³ .
C.....	62,90	62,95
H.....	7,87	7,54

CYCLISATION DES ÉTHERS ϵ -BENZOYLCAPROÏQUES :
 α -BENZOYLCYCLOHEXANONE.

Cette cyclisation a été effectuée au moyen de l'amidure de sodium.

3^g,5 d'éther éthylique ont été dissous dans 70^g d'éther anhydre (1) et la solution a été additionnée de 3^g,9 d'ami-

(1) On n'a pas avantage à remplacer l'éther par du benzène.

de sodium finement pulvérisé. Le dégagement d'ammoniac, qui commence déjà lentement à froid, est plus rapide à l'ébullition. Au bout d'une heure, il se dégage ainsi $\frac{4}{5}$ de molécule d'ammoniac par molécule d'éther cétonique, et il se dépose un abondant précipité jaune clair. Le produit de réaction est alors versé dans de l'eau glacée contenant une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour neutraliser la soude formée dans la réaction. La solution étherée surnageante, qui colore le perchlorure de fer en rouge sang, est ensuite lavée, décantée, séchée et évaporée. L'huile, qu'on obtient ainsi, laisse déposer assez rapidement des aiguilles incolores, mais ce n'est qu'au bout de quelques jours qu'elle se transforme entièrement en cristaux. Les cristaux ne donnent plus de coloration avec le perchlorure de fer, mais l'huile adhérente la donne toujours. Nous avons ainsi obtenu 17^g de ces cristaux qui, purifiés par cristallisation dans l'éther, se présentent en belles aiguilles fondant à 92°-93° et répondant à la formule $C^{13}H^{14}O^2$.

Analyse. — Substance = 0^g,1693; CO^2 = 0^g,4778; H^2O = 0^g,1064.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour $C^{13}H^{14}O^2$.
C	76,97	77,23
H	6,98	6,93

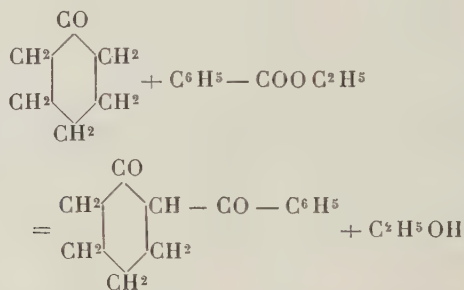
L'éther ϵ -benzoylcaproïque s'est donc cyclisé de la même façon que l'éther δ -benzoylvalérique, en donnant naissance à la forme énolique de l' α -benzoylcyclohexanone (benzoyl-1-oxy-2- Δ_4 -cyclohexène) qui, contrairement à son homologue inférieure, est peu stable et se transpose assez rapidement en sa forme cétonique.

La cyclisation de l'éther méthylique de l'acide ϵ -benzoylcaproïque se fait dans les mêmes conditions et conduit exactement aux mêmes résultats.

Autres préparations de l' α -benzoylcyclohexanone.

Ayant besoin d'une certaine quantité de benzoylcyclohexanone, et sa préparation en partant de l'acide pimélique étant très laborieuse et ne fournissant que de faibles rendements, nous avons cherché à l'obtenir par une méthode plus avantageuse.

1° *Méthode de Claisen.* — Nous nous sommes d'abord adressé à la méthode de Claisen qui devait nous conduire au produit cherché par condensation de l'éther benzoïque avec la cyclohexanone en présence d'alcoolate ou d'amidure de sodium suivant l'équation



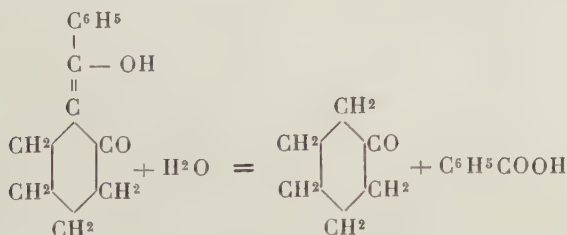
25^g de cyclohexanone ont été sodés avec 10^g d'amidure de sodium au sein de l'éther, puis on ajoute à la solution 38^g d'éther benzoïque. On remarque une légère réaction et la solution prend une teinte jaune. Après 2 heures d'ébullition, le produit de réaction, refroidi à 0°, est versé dans de l'eau glacée additionnée d'acide chlorhydrique. La solution étherée donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge.

Après traitements appropriés, on régénère la majeure partie de la cyclohexanone employée, à côté de beaucoup d'acide benzoïque, d'un peu d'éther benzoïque et de 8^g d'un liquide épais, jaune, distillant de 170° à 210°

sous 15^{mm}. Cette huile a laissé déposer 1^g de benzoyl-cyclohexanone fondant à 92°, et les portions non cristallisées, agitées avec de l'acétate de cuivre à chaud, ont donné encore 1^g,5 du sel de cuivre du dérivé benzoylé. Enfin l'huile restante, qui ne donnait presque plus de coloration avec le perchlorure de fer et qui décolorait le brome, traitée par de l'hydroxylamine, nous a fourni une oxime fondant à 155°, identique à l'oxime de l' α -cyclohexylidène-cyclohexanone. Ce produit de condensation se forme toujours dans l'action de l'amidure de sodium sur la cyclohexanone (1).

En modifiant les conditions expérimentales, les résultats ne varient guère et l'on obtient toujours de la cyclohexanone, de l'acide benzoïque à côté de faibles quantités d' α -benzoylcyclohexanone.

Le fait de ne jamais régénérer l'éther benzoïque, mais toujours l'acide benzoïque, même lorsqu'on opère à froid et dans des conditions où l'éther benzoïque n'est pas saponifié, nous montre que le benzoate d'éthyle se condense très probablement avec la cyclohexanone sodée. On peut admettre qu'il se forme dans cette réaction la forme éolique extracyclique de la benzoylcyclohexanone qui, dans les conditions expérimentales de sa préparation, s'hydrolyse en acide benzoïque et en cyclohexanone :



(1) A. HALLER et E. BAUER, *Comptes rendus Acad. des Sc.*, t. CLII, 1911, p. 557.

Une petite partie seulement de cette forme énolique extracyclique échappe à cette scission en prenant la forme cétonique qui, elle-même en présence d'alcalis, se transforme en la forme énolique intracyclique.

2° *Méthode Haller et Bauer.* — N'étant pas arrivé au résultat désiré par la méthode de Claisen, nous nous sommes adressé à l'action du chlorure de benzoyle sur la cyclohexanone sodée, méthode qui nous avait facilement conduits à des dérivés benzoylés dans la série des acétophénonés sodées (1).

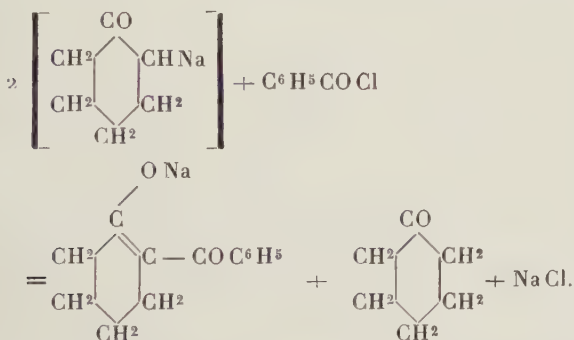
Quand on fait réagir sur 1^{mol} de cyclohexanone sodée au sein de l'éther, 1^{mol} de chlorure de benzoyle, on observe une réaction violente. La première moitié du chlorure produit une coloration jaune, qui disparaît peu à peu lorsqu'on ajoute la seconde moitié. En versant ensuite le produit de la réaction dans de l'eau glacée et en le soumettant à des traitements appropriés, on obtient une huile qui est distillée d'abord à la pression ordinaire, puis sous pression réduite. En partant de 25^g de cyclohexanone nous avons ainsi obtenu : 1° 11^g de cyclohexanone régénérée; 2° un peu d'acide benzoïque; 3° quelques grammes d'une huile bouillant de 180° à 210° sous 15^{mm}, colorant le perchlorure de fer en rouge et qui, après repos, nous donna 2^g,5 de benzoylcyclohexanone pur ainsi que de l' α -cyclohexylidène-cyclohexanone; 4° 10^g à 12^g d'une huile presque incolore, distillant de 240°-242° sous 16^{mm} et ne donnant pas de coloration avec le perchlorure de fer. En benzoylant la cyclohexanone vers 5°, les rendements en cette huile sont un peu supérieurs. L'analyse élémentaire lui assigne la formule $C^{20}H^{18}O^3$ qui est celle d'un dérivé dibenzoylé de la cyclohexanone.

(1) A. HALLER et Ed. BAUER, *Comptes rendus Acad. Sc.*, t. CLIII, 1911, p. 145.

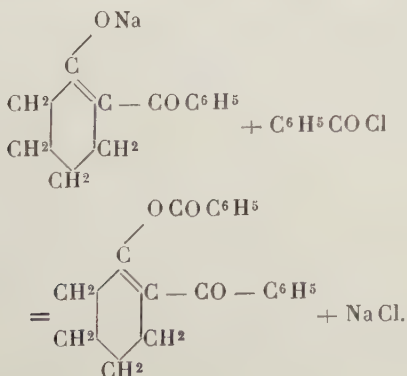
Analyse. — Substance = 0^g,2395; CO² = 0^g,6872; H²O = 0^g,1273.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ²⁰ H ¹⁸ O ³ .
C	78,25	78,43
H	5,91	5,88

La benzoylation de la cyclohexanone doit donc s'effectuer en deux phases. La première moitié du chlorure de benzoyle réagit d'abord sur la cyclohexanone sodée pour donner le sel de sodium de l' α -benzoylcyclohexanone suivant l'équation



puis le reste du chlorure de benzoyle se fixe sur la benzoylcyclohexanone sodée suivant l'équation



On peut en effet sensiblement limiter la réaction à la première phase.

En faisant réagir sur 1^{mol} de cyclohexanone sodée au sein de l'éther, 0^{mol},5 de chlorure de benzoyle et en maintenant la solution vers 50-100, on obtient un liquide tenant en suspension un abondant précipité jaune. Après décomposition par de l'eau glacée acidulée, nous avons obtenu, en partant de 45^g de cyclohexanone, 9^g de benzoylcyclohexanone pure, à côté de petites quantités de dibenzoylcyclohexanone, et nous avons régénéré environ 20^g de cyclohexanone.

La propriété que possède la dibenzoylcyclohexanone de donner sous l'influence des alcalis à chaud, de l'acide ϵ -benzoylcaproïque, nous permet de modifier encore plus avantageusement la préparation de l' α -benzoylcyclohexanone en passant par cet acide cétonique.

Le mode opératoire est le suivant : La benzoylation de la cyclohexanone sodée se fait comme nous l'avons indiqué pour la préparation du dérivé dibenzoylé. L'opération terminée, on peut encore ajouter successivement 0^{mol},5 d'amidure de sodium et 0^{mol},5 de chlorure de benzoyle afin de faire entrer en réaction la demi-molécule de cyclohexanone mise en liberté dans la première opération. Après décomposition du produit de réaction par de l'eau et régénération de la cyclohexanone non entrée en réaction, l'huile restante est traitée par de la potasse alcoolique bouillante. Dans ces conditions les dérivés mono et dibenzoylé de la cyclohexanone sont transformés en un mélange d'acide benzoïque et d'acide ϵ -benzoylcaproïque faciles à séparer des produits neutres insaponifiables. Ce mélange d'acides est alors éthérifié par dissolution dans de l'alcool absolu saturé d'acide chlorhydrique et les éthers séparés par fractionnement sous pression réduite. Enfin l'éther ϵ -benzoylcaproïque est cyclisé par l'amidure de sodium comme nous l'avons indiqué plus haut.

En partant de 50^g de cyclohexanone, nous avons ainsi obtenu 44^g de ϵ -benzoylcaproate d'éthyle et 13^g de cyclohexanone régénérée, ce qui fait un rendement d'environ 50 pour 100 de la théorie.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE L' α -BENZOYLCYCLOHEXANONE.

L' α -benzoylcyclohexanone cristallise au sein de l'éther ou par refroidissement de sa solution alcoolique bouillante, en aiguilles, solubles dans le benzène, le chloroforme et l'acétone, insolubles dans l'éther de pétrole et fondant à 92°-93°.

Réfraction moléculaire. — Sa réfraction a été prise en solution dans l'alcool absolu et dans le toluène.

I. Une solution alcoolique ⁽¹⁾ contenant 2,567 pour 100 de substance avait une densité $d_4^{24,8} = 0,79246$.

	α .	D.	β .	$\beta - \alpha$.
Indice de réfraction de cette solution à 24°, 8.....	1,36398	1,36583	1,37011	»
Réfraction spécifique du corps dissous.....	0,2918	0,2953	0,3031	»
Réfraction moléculaire du corps dissous.....	58,94	59,65	61,22	2,28

II. Une solution alcoolique ⁽¹⁾ contenant 2,835 pour 100 de substance avait une densité $d_4^{24,85} = 0,79314$.

	α .	D.	β .	$\beta - \alpha$.
Indice de réfraction de cette solution à 24°, 85.....	1,36440	1,36617	1,37045	»
Réfraction spécifique du corps dissous.....	0,2935	0,2952	0,3019	»
Réfraction moléculaire du corps dissous.....	59,28	59,64	60,99	1,71

(1) Voir les constantes de l'alcool, ce Mémoire. p. 400.

III. Une solution toluénique ⁽¹⁾ contenant 8,002 pour 100 de substance avait une densité $d_4^{25} = 0,87755$.

	α .	D.	β .	$\beta - \alpha$.
Indice de réfraction de la solution à 25°.....	1,49530	1,49974	1,51120	»
Réfraction spécifique du corps dissous.....	0,2871	0,2892	0,2934	»
Réfraction moléculaire du corps dissous.....	57,99	58,41	59,28	1,29

IV. Une solution toluénique ⁽¹⁾ contenant 3,607 pour 100 de substance avait une densité $d_4^{25} = 0,86796$.

	α .	D.	β .	$\beta - \alpha$.
Indice de réfraction de la solution à 25°.....	1,49290	1,49733	1,50867	»
Réfraction spécifique du corps dissous.....	0,28693	0,2891	0,2937	»
Réfraction moléculaire du corps dissous.....	57,96	58,40	59,34	1,38

Le Tableau suivant contient les réfractions et dispersions moléculaires (M) de la benzoylcyclohexanone en solution alcoolique et toluénique, ainsi que les réfractions théoriques pour les formes cétonique ($C^{13}H^{14}O''^2 \text{ F}^3$) et énolique ($C^{13}H^{14}O'O' \text{ F}^4$).

	α .	D.	β .	$\beta - \alpha$.
M moyenne (alcool).....	59,11	59,65	61,11	2,00
M moyenne (toluène)....	57,98	58,40	59,31	1,33
M calculé pour la cétone.	56,10	56,45	57,27	1,17
M calculé pour l'énol....	57,12	57,50	58,37	1,26

Nous remarquons qu'ici encore, l'alcool exalte la réfraction d'une unité environ. Les exaltations, par rapport aux réfractions théoriques pour les formes cétonique et énolique, sont cependant beaucoup plus faibles que pour l' α -benzoylcyclopentanone. Les benzoylcyclopentanone

(¹) Voir les constantes du toluène, le Mémoire précédent, p. 349.

et hexanone ne sont, en effet, pas des homologues au point de vue de la réfraction :

	α .	D.	β .	$\beta - \alpha$.
Benzoylcyclohexanone (toluène)..	57,98	58,40	59,31	1,33
Benzoylcyclopentanone (toluène)..	56,83	57,88	60,34	3,51
Différence	+1,15	+0,52	-1,03	-2,18
Théorie pour CH^2	+1,60	+4,62	+4,67	+0,07

De ces données réfractométriques il ressort nettement que ces deux produits ne peuvent pas avoir une constitution chimique semblable. Les conclusions auxquelles nous ont amené l'étude de leurs propriétés chimiques, à savoir l'attribution de la forme cétonique à la benzoylcyclohexanone et de la forme énolique à la benzoylcyclopentanone, sont absolument d'accord avec les résultats réfractométriques que nous venons d'exposer.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DE L' α -BENZOYLCYCLOHEXANONE.

Sel de cuivre. — L' α -benzoylcyclohexanone ne précipite pas une solution aqueuse ou alcoolique d'acétate de cuivre, à froid. A chaud, on remarque un commencement de précipitation vers 60° et la précipitation devient rapide à l'ébullition. Le sel cuivrique ainsi obtenu est une poudre cristalline d'un gris vert, insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool, un peu plus soluble dans l'acétone bouillante en donnant une solution vert émeraude qui, par refroidissement, laisse déposer des petites aiguilles miroitantes du sel de cuivre.

Analyse. — Substance = 0^g,4408; Cu O = 0^g,0917.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $(\text{C}^{13}\text{H}^{13}\text{O}^2)^2\text{Cu}$.
Cu	13,60	13,64

La benzoylcyclohexanone énolique, immédiatement après sa régénération de sa solution sodique par les acides,

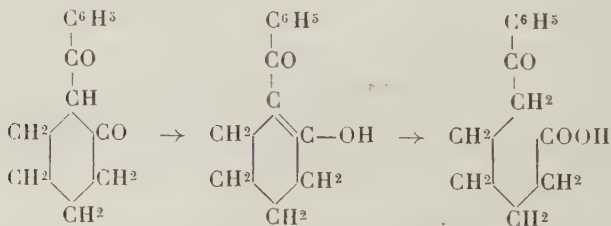
précipite à *froid* la solution aqueuse d'acétate de cuivre, en donnant un sel de cuivre identique à celui obtenu en partant de la forme cétonique.

Analyse. — Substance = 0^g,3500; Cu O = 0^g,0600.

	Trouvé.
Cu pour 100.....	13,63

Action des alcalis sur l' α -benzoylcyclohexanone. — La benzoylcyclohexanone se dissout peu à peu dans la soude aqueuse à froid en donnant une solution jaune du sel de sodium de sa forme énolique. Lentement à froid, rapidement à chaud, cette solution se décolore et les acides en régénèrent alors de l'acide ε -benzoylcaproïque fondant à 85°. En opérant en milieu hydro-alcoolique, cette transformation est plus rapide encore.

Cette réaction nous montre que, sous l'influence hydrolysante des alcalis, l' α -benzoylcyclohexanone prend la forme énolique qui subit une scission, très probablement à l'endroit de la double liaison, pour donner de l'acide ε -benzoylcaproïque. Le groupe cétonique qui s'énolise serait donc le groupe intracyclique comme pour l' α -benzoylcyclopentanone :



Dans l'étude des dérivés de l' α -benzoylcyclohexanone nous admettons que cette dicétone réagit sous sa forme dicétonique ou sous sa forme énolique intracyclique. Toutefois nous ferons remarquer que cette énolisation intracyclique n'est pas rigoureusement démontrée.

DÉRIVÉS DE L' α -BENZOYLCYCLOHEXANONE.*Éther benzoïque du benzoyl-1-oxyl-2- Δ_1 -cyclohexène.*

La dibenzoylcyclohexanone, que nous avons obtenue dans l'action du chlorure de benzoyle sur la cyclohexanone sodée sous la forme d'une huile très épaisse, distillant de 240° à 242° sous 16^{mm}, s'est prise peu à peu en une masse cristalline. Ces cristaux, très solubles dans presque tous les solvants organiques, sauf dans l'éther de pétrole, se déposent au sein de ce solvant en gros prismes incolores, fondant à 46°.

Action de la potasse alcoolique. — Sous l'action de la potasse alcoolique à 5 pour 100, la dibenzoylcyclohexanone donne une solution qui, peu à peu, devient jaune et qui renferme alors du sel de sodium de l' α -benzoylcyclohexanone énolique. En portant la solution à l'ébullition, la coloration disparaît entièrement et, en l'étendant avec de l'eau, elle reste entièrement limpide. Saturée avec de l'acide chlorhydrique, elle précipite un mélange d'acide ϵ -benzoylproïque et d'acide benzoïque.

La dibenzoylcyclohexanone est donc entièrement saponifiable par de la potasse alcoolique avec élimination d'un des groupes benzoyls.

Action de l'alcoolate de sodium. — 18^g de dibenzoylcyclohexanone, dissous dans 50^g d'alcool absolu, ont été additionnés d'une solution de 2^g,7 de sodium dans 50^g d'alcool à 95°. La solution prend une teinte jaune et il faut refroidir pour que la température ne dépasse pas 35°. Il se dépose peu à peu des cristaux, et après 6 heures de repos, nous avons versé la solution alcoolique dans de l'eau glacée et nous avons épuisé à l'éther le liquide trouble ainsi obtenu. Dans cette solution éthérée nous avons

isolé : 1^o 3^g,5 d'éther benzoïque bouillant de 105^o à 110^o sous 20^{mm} et de 206^o à 212^o à la pression ordinaire, caractérisé par sa saponification en acide benzoïque; 2^o 2^g d'une huile bouillant de 185^o à 200^o sous 20^{mm} et donnant une coloration rouge avec le perchlorure de fer. Cette huile fournit par saponification de l'acide ϵ -benzoylcaproïque et, traitée par la semicarbazide en solution alcoolique, elle se transforme en un mélange de deux produits, l'un fondant à 125^o, identifié avec la semicarbazone de l'éther ϵ -benzoylcaproïque, l'autre fondant à 164^o, identique au produit de l'action de la semicarbazide sur l' α -benzoylcyclohexanone ⁽¹⁾. Nous nous trouvons donc en présence d'un mélange d'éther ϵ -benzoylcaproïque et d' α -benzoylcyclohexanone.

Enfin, par précipitation de la solution alcaline au moyen de l'acide chlorhydrique, nous avons obtenu un mélange d'acide benzoïque et d'acide ϵ -benzoylcaproïque que nous avons éthérifié. Le fractionnement de ces derniers nous a donné 6^g d'éther benzoïque et 9^g,5 d'éther ϵ -benzoylcaproïque.

Dans cette réaction l'alcoolate de sodium a donc réagi à la fois comme agent d'hydrolyse et d'éthérification.

Alcoolise. — Les expériences précédentes n'élucident pas entièrement la formule de constitution du dérivé dibenzoylé de la cyclohexanone. Les deux groupes benzoyls peuvent être fixés sur le même atome de carbone ou l'un de ces groupes peut être uni à l'oxygène éolique de la benzoylcyclohexanone éolisée. Dans le premier cas, nous nous trouverions en présence de l' α -dibenzoylcyclohexanone; dans le second cas, d'un éther benzoïque du benzoyl-1-oxy-2- Δ_2 -cyclohexène qui, soumis à l'alcoo-

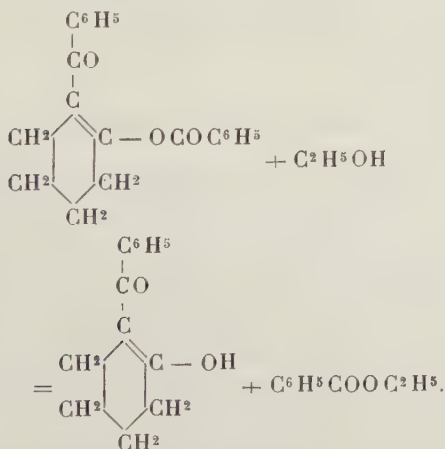
(1) Voir page 431.

lyse ⁽¹⁾, devait se dédoubler en éther benzoïque et en benzoyl-1-oxy-2- Δ_2 -cyclohexène.

Une solution de 10^g de dibenzoylcyclohexanone dans 100^g d'alcool absolu, dans lequel on avait fait passer quelques bulles d'acide chlorhydrique sec, a été portée à l'ébullition pendant 20 heures. Le liquide fut ensuite versé dans de l'eau et épuisé à l'éther. Cette solution éthérée, convenablement lavée, nous a donné à la distillation : 1^o 1^g,8 d'éther benzoïque (100^o-110^o sous 20^{mm}); 2^o 2^g d'une huile distillant de 180^o à 220^o sous 20^{mm}, colorant le perchlorure de fer en rouge et qui, après un long repos, a laissé déposer 1^g,3 d' α -benzoylcyclohexanone pur; 3^o 5^g de dibenzoylcyclohexanone régénérée fondant à 46^o.

L'alcoolyse n'a donc pas été complète, mais nous montre cependant que la *dibenzoylcyclohexanone* fondant à 46^o possède la constitution d'un éther benzoïque de la forme énolique de l' α -benzoylcyclohexanone (benzoate du benzoyl-1-oxy-2- Δ_1 -cyclohexène).

Cette réaction peut se traduire par l'équation



⁽¹⁾ A. HALLER, *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. CXLIII, 1906, p. 657; t. CXLIV, 1907, p. 462; t. CXLVI, 1908, p. 259. La

Action de l'hydroxylamine. — Cette constitution est encore confirmée par l'action de l'hydroxylamine (sel de Crismer) sur la dibenzoylcyclohexanone, car dans cette réaction nous avons obtenu un produit fondant à 67° identique à celui qu'on obtient en faisant réagir le sel de Crismer ⁽¹⁾ sur l' α -benzoylcyclohexanone. L'hydroxylamine, qui a saponifié le groupe éther-benzoïque, n'aurait pas aussi facilement éliminé un groupe benzoyl fixé sur 1^{at} de carbone.

Éther acétique du benzoyl-1-oxy-2- Δ_1 -cyclohexène.

L' α -benzoylcyclohexanone se dissout sans altération dans l'anhydride acétique bouillant. Par contre, en chauffant cette solution sous pression, il y a réaction.

3^g de benzoylcyclohexanone, dissous dans 10^g d'anhydride acétique, ont été chauffés en tube scellé pendant 4 heures à 175° . On obtient ainsi une liqueur légèrement brune qui, par distillation, fournit une huile très légèrement jaune ne donnant pas de coloration avec du perchlorure de fer et bouillant de 197° à 200° sous 20^{mm} sans laisser de résidu.

Analyse. — Substance = 0^g, 2185; CO² = 0^g, 5918; H²O = 0^g, 1356.

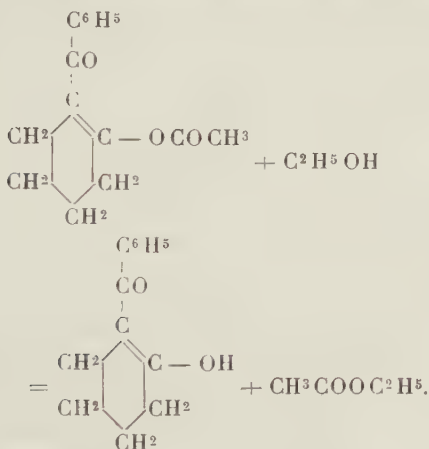
	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹⁵ H ¹⁶ O ³ .
C	73,86	73,8
H	6,89	6,6

Alcoolyse. — 1^g de cet éther acétique a été dissous dans 20^{cm³} d'alcool absolu dans lequel on avait fait passer quelques bulles d'acide chlorhydrique et cette solution a

méthode d'alcoolyse de M. Haller constitue, dans certains cas, une véritable méthode de caractérisation de la fonction éther-sel.

⁽¹⁾ Voir page 421.

été chauffée 12 heures à l'ébullition au réfrigérant ascendant. La solution sentait alors très nettement l'éther acétique et donnait une coloration rouge avec du perchlore de fer. Après évaporation, elle donna une huile qui laissa lentement déposer des cristaux d' α -benzoylcyclohexanone fondant à 92° . Cet éther acétique a donc bien la constitution d'un éther du benzoyl-1-oxy-2- Δ_1 -cyclohexène et cette alcoololyse est traduite par l'équation



Action de l'hydroxylamine sur l' α -benzoylcyclohexanone.

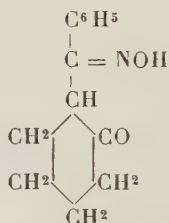
Lorsqu'on fait réagir en solution alcoolique, à 0° , 1^{mol} d'hydroxylamine sur 1^{mol} de benzoylcyclohexanone, on remarque, au bout de peu de temps, la formation d'un dépôt de prismes brillants, présentant, par projection sur le bain de mercure, un point de fusion immédiat de 115° . Chauffés lentement, ils commencent déjà à fondre à 100° . On ne peut faire cristalliser ce produit dans l'alcool sans altération partielle. Par refroidissement de la solution alcoolique, le produit fondant à 115° se précipite et, dans les eaux mères alcooliques, on trouve un composé fondant à 67° .

Analyse du produit fondant à 115°. — Substance = 0^g,2042; CO² = 0^g,5879; H²O = 0^g,1228.

Dosage d'azote : Substance = 0^g,1000; azote recueilli = 6^{cm}³,0 à 22° sous 760^{mm}.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹³ H ¹³ ON.
C.....	78,52	78,40
H.....	6,68	6,53
N.....	6,95	7,00

Nous nous trouvons donc en présence de la monoxime de l' α -benzoylcyclohexanone à laquelle nous attribuons la formule d'une oxime extracyclique :



Même en présence d'un large excès d'hydroxylamine, nous n'avons pas obtenu de dioxime.

Par l'action du sel de Crismer en solution alcoolique bouillante, on n'obtient plus l'oxime fondant à 115°, mais un anhydre interne de cette oxime, fondant à 67°. C'est ce même composé que nous avons déjà obtenu en faisant cristalliser l'oxime vraie dans l'alcool. Il se prépare très facilement en faisant bouillir quelques instants une solution de l'oxime dans l'acide acétique. En étendant la solution avec de l'eau, l'anhydride de l'oxime se précipite cristallisé et parfaitement pur. C'est également ce produit qu'on obtient en faisant réagir le sel de Crismer sur l'éther benzoïque de la forme énolique de l' α -benzoylcyclohexanone ⁽¹⁾ et par l'action de l'isocyanate de phényle sur l'oxime en solution dans l'éther de pétrole.

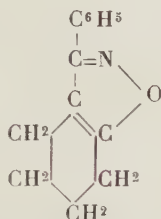
(1) Voir page 418.

Analyse.— Substance = 0^g,1377; CO² = 0^g,3640; H²O = 0^g,0878.

Dosage d'azote : Substance = 0^g,1388; azote = 8^{cm}³,0 à 24° sous 759^{mm} corr.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹³ H ¹⁵ O ² N.
C.....	71,88	71,89
H.....	7,08	6,91
N.....	6,62	6,45

L'anhydride interne de l'oxime de l' α -benzoylcyclohexanone, auquel nous pouvons attribuer la formule de l'isoxazol suivant



se présente sous la forme de gros prismes, de couleur légèrement ambrée, solubles dans l'éther, l'alcool, le benzène et l'acétone, très peu solubles dans l'éther de pétrole et fondant nettement à 67°.

Action de la phénylhydrazine sur l' α -benzoylcyclohexanone.

Lorsqu'on ajoute de la phénylhydrazine à une solution alcoolique de benzoylcyclohexanone (1) maintenue à 0°, il se produit une coloration jaune et, au bout de peu de temps, il se précipite des aiguilles incolores fondant vers 140°.

Analyse.— Substance = 0^g,1798; CO² = 0^g,5190; H²O = 0^g,1085.

Dosage d'azote : Substance = 0^g,1005; azote = 8^{cm}³,6 à 23° sous 758^{mm}.

(1) On peut opérer sur une solution alcoolique tenant en suspension la dicétone. Aussitôt qu'on ajoute la phénylhydrazine, le dérivé benzoylé entre en solution.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour $C^{19}H^{20}ON^2$.
C.....	78,72	78,08
H.....	6,77	6,84
N.....	9,84	9,59

La composition centésimale est très voisine de celle d'une monophénylhydrazone. Il nous a été impossible de purifier ce produit, car il se déshydrate avec une très grande facilité.

La phénylhydrazone de l' α -benzoylcyclohexanone constitue de belles aiguilles incolores fondant à 140° par projection sur le bain de mercure, en dégageant des bulles gazeuses (vapeur d'eau). Le produit, resolidifié, fond à 110° , point de fusion de l'anhydride de la phénylhydrazone.

Cet anhydride interne se trouve également dans la solution alcoolique mère provenant de la préparation de la phénylhydrazone. On l'obtient encore, quantitativement, en faisant réagir à chaud la phénylhydrazine sur l' α -benzoylcyclohexanone en solution dans l'alcool ou en faisant bouillir quelque temps une solution alcoolique de la phénylhydrazone.

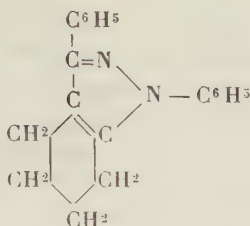
Analyse de l'anhydride interne. — Substance = $0^g, 1844$; $CO^2 = 0^g, 5620$; $H^2O = 0^g, 1124$.

Dosage d'azote : Substance = $0^g, 1367$; azote = $12^{cm^3}, 1$ à 22° sous 759^{mm} corr.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour $C^{19}H^{18}N^2$.
C.....	83,12	83,21
H.....	6,77	6,57
N.....	10,24	10,22

L'anhydride interne de la phénylhydrazone de l' α -benzoylcyclohexanone, qui est un dérivé du diphenyl-1.3-

pyrazol



crystallise par évaporation de sa solution alcoolique en beaux prismes jaunes assez solubles dans l'alcool, l'éther et le benzène, très peu solubles dans l'éther de pétrole, fondant nettement à $111^{\circ},5$.

Action de l'hydrazine sur l' α -benzoylcyclohexanone.

Lorsqu'on ajoute à de la benzoylcyclohexanone, en suspension dans un peu d'alcool, une solution d'hydrate d'hydrazine, il se produit un léger échauffement, la dicé-tone entre en solution et, presque aussitôt, il se précipite des cristaux incolores, qui, essorés et après cristallisation dans l'éther, fondent à 133° .

Analyse.— Substance = $0^g,1103$; $\text{CO}_2 = 0^g,3199$; $\text{H}_2\text{O} = 0^g,0700$.

Dosage d'azote : Substance = $0^g,0885$; azote = $10^{\text{cm}^3},8$ à 13° sous $749^{\text{mm}},5$.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour $\text{C}^{13}\text{H}^{14}\text{N}_2$.
C.	79,09	78,79
H.	7,04	7,07
N.	14,17	14,14

Ce composé s'est donc formé par condensation de 1^{mol} du dérivé benzoylé et de 1^{mol} d'hydrazine avec départ de 2^{mol} d'eau.

Il se présente, après cristallisation dans l'éther, en très longues aiguilles filiformes, flexibles, juxtaposées et formant une masse présentant la texture de l'amiante. Il est

soluble dans le benzène et l'acétone et entre assez facilement en solution dans l'alcool bouillant. Cette solution fournit, par évaporation, de gros prismes transparents, ayant un point de fusion immédiat de 80° (sur le bain de mercure) et possédant la composition du corps primitif ayant fixé $0^{\text{mol}},5$ d'alcool de cristallisation.

Analyses.

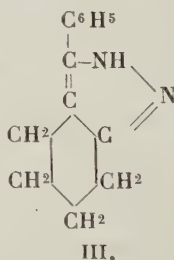
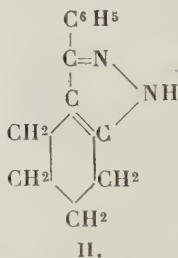
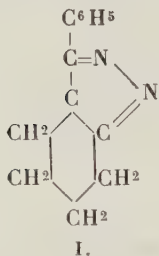
I. Substance = $0^{\text{g}},1790$; CO^2 = $0^{\text{g}},4995$; H^2O = $0^{\text{g}},1242$.

II. Substance = $0^{\text{g}},1772$; CO^2 = $0^{\text{g}},4942$; H^2O = $0^{\text{g}},1245$.

	Trouvé pour 100.		Calculé pour
	I.	II.	$\text{C}^{13}\text{H}^{14}\text{N}^2 + \frac{1}{2}\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$.
C.....	77,10	76,06	76,02
H.....	7,77	7,79	7,69

Exposé à l'air et plus rapidement sous pression réduite, le composé fondant à 80° perd son alcool de cristallisation et se transforme en le produit fondant à 133° . Cette même transformation s'obtient par simple dissolution dans l'éther.

Nous pouvons attribuer au composé fondant à 133° l'une des trois formules de constitution suivantes :



Les formules II et III dérivent, la première de la forme énolique intracyclique, la seconde de la forme énolique extracyclique de l' α -benzoylcyclohexanone; la formule I dérive de la dicétone. La formule III est peu probable,

car nous avons admis que le benzoylcyclohexanone ne présentait pas de tendance à l'énolisation extracyclique. Des deux formules I et II, qui représentent des dérivés *isopyrazolique* et *pyrazolique*, la formule II paraît la plus probable, ainsi que nous allons le voir en étudiant les propriétés de ce composé.

Picrate. — Quand on mélange une solution alcoolique bouillante du pyrazol avec une solution équimoléculaire d'acide picrique, on obtient, par refroidissement, une précipitation de fines aiguilles jaunes qui, essorées et purifiées par cristallisation dans l'alcool bouillant, fondent très nettement à 180°-181°.

Analyse. — Substance = 0^g, 1063; azote = 15^{cm}³, 2 à 12° sous 762^{mm}, 5.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹⁹ H ¹¹ O ¹ N ⁵ .
N	16,6	16,4

Le picrate du pyrazol est un corps très stable ne présentant aucune tendance à la dissociation. Il est d'un jaune franc, un peu plus intense que celui de l'acide picrique. Il est peu soluble dans le benzène, le chloroforme et l'acétone à froid, un peu plus soluble à chaud dans ces solvants, presque insoluble dans l'éther bouillant.

Chlorhydrate. — Le dérivé pyrazolique de l' α -benzoylcyclohexanone ne paraît guère soluble dans l'acide chlorhydrique concentré ou dilué, ni à froid, ni à chaud. Cependant, très finement pulvérisé par broyage sous l'eau ou, mieux encore, en cristaux très fins obtenus par addition d'eau à sa solution alcoolique, il se dissout instantanément dans l'acide chlorhydrique étendu pour donner une solution limpide, d'où les alcalis précipitent la base inaltérée. Cette solution chlorhydrique n'a cependant qu'une existence éphémère. Assez rapidement, lorsqu'elle est concentrée, au bout de quelques jours seulement, lors-

qu'elle est très diluée, elle laisse déposer des cristaux miroitants d'un chlorhydrate insoluble dans l'eau ⁽¹⁾. Ce même chlorhydrate s'obtient encore en ajoutant de l'acide chlorhydrique à une solution alcoolique du pyrazol. Il se précipite dans ces conditions en beaux prismes fondant à 205°-220° avec déc.

Analyse. — 0^g,3000 de substance traités par de la potasse alcoolique ont donné une solution précipitant 12^{cm}³,7 d'une liqueur d'AgNO³ $\frac{N}{10}$.

	Trouvé pour 100.	Théorie par C ¹³ H ¹⁵ N ² Cl.
Cl.....	15,02	15,14

Ce chlorhydrate n'est plus soluble, ni dans l'eau, ni dans l'acide chlorhydrique à froid. Traité par de la potasse alcoolique, il régénère cependant encore la base pyrazolique fondant à 133°.

Par ébullition avec de l'eau, il entre partiellement en solution, la liqueur prend une réaction acide, et il reste un léger résidu de la base. L'eau bouillante transforme donc le chlorhydrate insoluble en chlorhydrate soluble qui s'hydrolyse partiellement. En chauffant le chlorhydrate insoluble avec de l'acide chlorhydrique, on arrive, en supprimant ainsi l'hydrolyse, à le dissoudre totalement. Cette solution, diluée avec de l'eau, laisse à nouveau déposer lentement le chlorhydrate insoluble.

Lorsqu'on fait bouillir le chlorhydrate insoluble avec de l'acide chlorhydrique concentré, il entre en solution et, par refroidissement, il se précipite de fines aiguilles qui, essorées et séchées sur une plaque poreuse, ont encore la composition d'un chlorhydrate du pyrazol, mais ce chlorhydrate, fraîchement préparé, est *entièrement soluble* dans l'eau à froid.

⁽¹⁾ Cette précipitation est retardée par un trop grand excès d'acide chlorhydrique.

Analyse. — 0^g,3631 de substance traités par de la potasse alcoolique ont donné une solution précipitant 15^{cm}³,5 d'une liqueur d'AgNO³ à $\frac{N}{10}$.

	Trouvé.	Théorie.
Cl pour 100.....	15,15	15,14

Après un repos d'un jour, il se retransforme intégralement à nouveau en chlorhydrate insoluble. Ce chlorhydrate soluble représente très probablement le chlorhydrate vrai de la base pyrazolique.

La solution aqueuse, légèrement acide, obtenue par ébullition du chlorhydrate insoluble avec de l'eau ou par dissolution du chlorhydrate soluble, a les mêmes propriétés que la solution obtenue en traitant la base, fraîchement préparée, par une quantité insuffisante d'acide chlorhydrique pour la dissoudre complètement. Elle donne avec de l'acide picrique un précipité volumineux du picrate déjà étudié fondant à 181^o, et, avec le chlorure de platine, un précipité d'un chloroplatinate qui cristallise par refroidissement de sa solution alcoolique en feuillets orangés. Ce chloroplatinate, desséché à 120^o pendant 6 heures, présente la composition anormale Pt Cl⁶ H² (C¹³ H¹⁴ N²)⁴.

Analyses.

Platine : I. Substance = 0^g,2480; Pt = 0^g,0394. — II. Substance = 0^g,4058; Pt = 0^g,0653.

Azote : Substance = 0^g,2126; N = 16^{cm}³,9 à 18^o sous 755^{mm} corr.

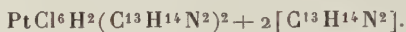
Chlore : 0^g,3612 de substance traités par de l'alcoolate de sodium ont donné une solution correspondant à 18^{cm}³,5 de AgNO³ $\frac{N}{10}$ ⁽¹⁾.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour Pt Cl ⁶ H ² (C ¹³ H ¹⁴ N ²) ⁴ .
Pt } I.....	15,95	16,12
} II.....	16,09	»
N.....	9,27	9,33
Cl.....	18,17	17,74

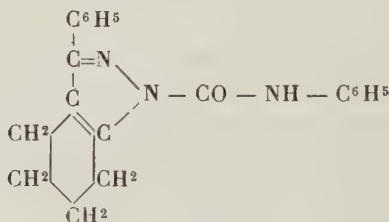
(1) Méthode de Wallach, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, t. XIV, 1881, p. 753.

Par l'action de la potasse alcoolique à chaud, sur ce chloroplatinate, on peut facilement régénérer la base inaltérée. En dissolvant ce sel de platine dans de l'acide chlorhydrique étendu à froid, on obtient une solution jaune, d'où les alcalis précipitent intégralement la base pyrazolique.

Il est donc probable que, dans ce produit, l'acide chloroplatinique est neutralisé par deux molécules de base et que le chloroplatinate ainsi formé cristallise avec deux nouvelles molécules de la base, en sorte que sa formule serait ⁽¹⁾



Action de l'isocyanate de phényle. — L'isocyanate de phényle réagit à froid sur la solution étherée du pyrazol en donnant le phénylcarbamyldipyrzole



(1) Le 3.5-diphénylpyrazol, obtenu par l'action de l'hydrate d'hydrazine sur le dibenzoylméthane, donne un chlorhydrate qui, suivant qu'on le fait cristalliser dans l'alcool ou dans l'alcool chlorhydrique, se présente sous deux formes cristallines très différentes, mais de propriétés à peu près semblables (WISLICENUS, *Ann. Lieb.*, t. 308, 1899, p. 258), ce qui le rapproche en quelque sorte du cas du pyrazol de l' α -benzoylcyclohexanone. Traité par du chlorure de platine en solution hydro-alcoolique, il donne cependant naissance à un chloroplatinate normal $\text{PtCl}^6\text{H}^2[\text{C}^{15}\text{H}^{12}\text{N}^2]^2$.

Analyse. — Substance = 0⁶,3961; Pt = 0⁶,0894.

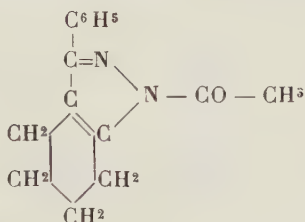
	Trouvé	Théorie
	pour 100.	pour
		$\text{PtCl}^6\text{H}^2[\text{C}^{15}\text{H}^{12}\text{N}^2]^2$.
Pt.....	22,6	22,8

Ce dérivé se présente sous la forme de petites aiguilles, peu solubles dans l'éther de pétrole, solubles dans l'alcool et l'éther et fondant à 115°-116°.

Analyse.— Substance = 0^g,1627; CO² = 0^g,4515; H²O = 0^g,0909.
Azote : Substance = 0^g,1115; N = 13^{cm}³,4 à 22° sous 742^{mm},5.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ²⁰ H ¹⁹ ON ³ .
C.....	75,68	75,71
H.....	6,21	5,99
N.....	13,58	13,25

Action de l'anhydride acétique. — Le dérivé acétylé du pyrazol



s'obtient quantitativement en portant quelques instants à l'ébullition une solution du pyrazol dans l'anhydride acétique. En étendant cette solution avec de l'eau, il se précipite une huile qui ne tarde pas à cristalliser. Par évaporation de la solution de ces cristaux dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, on obtient le dérivé acétylé en tables hexagonales, solubles dans l'éther, l'alcool et le benzène et fondant à 68°₅.

Analyse.— Substance = 0^g,1372; CO² = 0^g,3765; H²O = 0^g,0812.
Azote : Substance = 0^g,1002; N = 10^{cm}³,3 à 21° sous 756^{mm}.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹⁵ H ¹⁶ ON ² .
C.....	74,85	75,00
H.....	6,82	6,67
N.....	11,86	11,67

Action des dérivés organomagnésiens. — Les dérivés organomagnésiens réagissent sur le pyrazol en donnant naissance au carbure correspondant au dérivé magnésien, avec régénération de la base.

1^g,29 du pyrazol ont été ajoutés à une solution étherée d'éthylbromure de magnésium. Il se dégage aussitôt 124^{cm} d'éthane et, en traitant la solution étherée par l'eau, on régénère la base inaltérée. La théorie exige un dégagement de 146^{cm} d'éthane.

Dans toutes les réactions que nous venons d'étudier, le produit C¹³H¹⁴N² se comporte donc comme un pyrazol vrai [(formule II (1))] et non comme un isopyrazol (formule I).

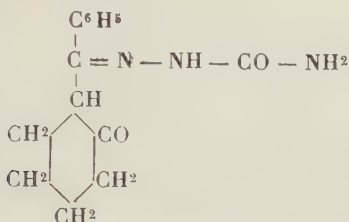
Action de la semicarbazide sur l' α -benzoylcyclohexanone.

L'action de la semicarbazide sur l' α -benzoylcyclohexanone nous a conduits à des produits très différents, suivant les conditions où l'on opère.

Action de la semicarbazide en solution alcoolique. — Lorsqu'on mélange une solution alcoolique de benzoylcyclohexanone avec une solution alcoolique équimoléculaire de semicarbazide, en maintenant la température à 15°, on observe, au bout de quelques heures, la formation d'un dépôt de belles aiguilles présentant un point de fusion peu net, situé entre 210° et 220°. En précipitant par de l'eau la liqueur mère, on obtient une nouvelle portion du produit fondant vers 220° mélangé d'une autre substance, beaucoup plus soluble dans l'alcool et fondant à 164°. Le premier de ces produits est insoluble dans l'éther, très peu soluble dans le benzène et soluble dans l'alcool bouillant, d'où il se précipite en aiguilles fondant par projection sur le bain de mercure, vers 225°. Ce

(1) Voir page 424.

dérivé a la composition d'une *monosemicarbazone de la benzoylcyclohexanone*



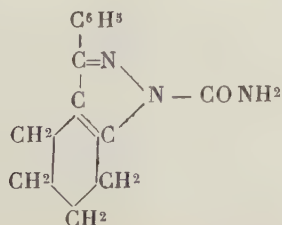
Analyse. — Substance = 0^g,1444; CO² = 0^g,3465; H²O = 0^g,0892.

Azote : I. Substance = 0^g,0897; N = 12^{cm}³,8 à 20° sous 755^{mm},5.

II. Substance = 0^g,1282; N = 18^{cm}³,15 à 19° sous 756^{mm}.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹⁴ H ¹⁷ O ² N ³ .
C.....	64,9	65,3
H.....	6,6	6,8
N { I.....	16,6	16,2
II.....	16,2	»

Cette semicarbazone ne peut pas s'obtenir à l'état de pureté parfaite, car, par simple dissolution dans l'alcool, elle se transforme partiellement en le produit fondant à 164°. Ce dernier produit s'obtient quantitativement en chauffant quelques instants une solution de la semicarbazone dans l'acide acétique. Par cristallisation dans l'alcool, il se dépose en aiguilles, très peu solubles dans l'éther, plus solubles dans l'alcool et le benzène et répondant à la formule d'un *anhydride interne de la semicarbazone*



Analyse. — Substance = 0^g,2023; CO² = 0^g,5176; H²O = 0^g,1166.
Azote : Substance = 0^g,0931; N = 14^{cm}³ à 22° sous 762^{mm}.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹⁴ H ¹⁵ ON ³ .
C	69,78	69,71
H	6,40	6,22
N	17,43	17,57

Ce carbamylpyrazol est facilement saponifié à l'ébullition par la potasse alcoolique à 10 pour 100 avec formation du pyrazol fondant à 133°. La saponification par les acides conduit très sensiblement au même résultat. Lorsqu'on fait bouillir le carbamylpyrazol avec de l'acide chlorhydrique concentré, le produit se dissout d'abord, puis on remarque un dégagement d'acide carbonique et presque en même temps il se précipite de fines aiguilles. Ces aiguilles sont composées par du chlorhydrate soluble du pyrazol. Elles donnent avec de l'acide picrique un picrate fondant à 181° et la potasse en régénère la base pyrazolique. Exposé à l'air pendant quelques temps, le chlorhydrate reprend sa forme insoluble.

Action de la semicarbazide en solution acétique. — Lorsqu'on chauffe une heure au bain-marie une solution acétique de benzoylcyclohexanone avec de la semicarbazide, on obtient, en versant le produit de réaction dans de l'eau, un précipité cristallisé. Celui-ci, essoré et traité par de l'éther bouillant, se scinde en un produit insoluble dans le dissolvant, fondant peu nettement au-dessus de 300°, et en un produit soluble, cristallisant en aiguilles ligneuses, fondant à 132°-133°, identiques au pyrazol de l' α -benzoylcyclohexanone. Le produit insoluble est de l'hydrazodicarbonamide.

Analyse. — Substance = 0^g,0646; N = 26^{cm}³,5 à 22° sous 763^{mm}.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ² H ⁶ O ² N ⁴ .
N	47,7	47,5

La formation de bases pyrazoliques par l'action de la semicarbazide sur les β -dicétones est un fait très fréquent. Cependant, dans cette réaction, on n'a pas signalé la formation d'hydrazodicarbonamide et le pyrazol prend naissance par saponification de l'anhydride interne de la monosemicarbazone formée intermédiairement.

Dans le cas qui nous intéresse, cette explication serait difficile à admettre, car à 100°, au sein de l'acide acétique, le carbamylpyrazol de l' α -benzoylcyclohexanone est parfaitement stable et sa saponification n'ême n'expliquerait pas la présence de l'hydrazodicarbonamide.

La scission préalable de la semicarbazide en hydrazodicarbonamide et hydrazine qui réagirait ensuite sur la dicétone n'est pas possible, car la semicarbazide, chauffée avec de l'acide acétique, ne donne par trace d'hydrazodicarbonamide.

Afin d'élucider cette réaction, nous avons fait varier les conditions de l'action de la semicarbazide sur le dérivé benzoylé.

En opérant à 0° en solution assez concentrée, on observe d'abord un dépôt de la semicarbazone de l' α -benzoylcyclohexanone. La solution, décantée de ces cristaux, laisse déposer après un repos assez long de l'hydrazodicarbonamide en poudre cristalline adhérente aux parois du récipient. Enfin, la solution acétique, diluée avec de l'eau, laisse précipiter un mélange de pyrazol fondant à 133° et de carbamylpyrazol fondant à 164°.

La première phase de la réaction est donc très certainement la formation de la monosemicarbazone.

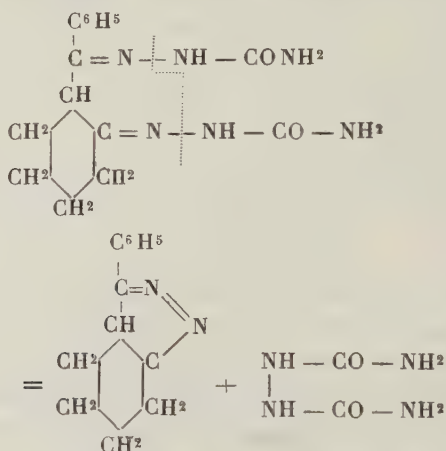
Dans une autre expérience faite en solution diluée et à la température ordinaire, nous avons obtenu un dépôt de petits cristaux compacts, fondant peu nettement vers 260° et qui présentaient une composition se rapprochant de celle d'une disemicarbazone.

Analyse. — Substance = 0^g,1527; CO² = 0^g,3285; H²O = 0^g,0893.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹⁶ H ²⁰ N ⁶ .
C.....	58,4	57,0.
H.....	6,35	6,3

En voulant purifier ce produit par cristallisation dans de l'alcool bouillant, nous l'avons intégralement scindé en pyrazol et hydrazodicarbonamide.

La seconde phase de la réaction est donc très probablement la formation d'une disemicarbazone qui, peu stable, se dédouble en pyrazol et hydrazodicarbonamide suivant l'équation



*Action des dérivés organomagnésiens
sur l' α -benzoylcyclohexanone.*

L' α -benzoylcyclohexanone fondant à 92°, possédant la forme dicétonique, devrait réagir sur les dérivés organomagnésiens pour donner des alcools tertiaires ou des glycols bitertiaires. L'expérience nous a montré cependant qu'elle ne réagit pas, dans ces conditions sous sa

forme énolique. En effet, dans cette réaction, on régénère intégralement la benzoylcyclohexanone sous sa forme énolique à côté du carbure correspondant au dérivé halogéné employé.

Action du bromure de phénylmagnésium. — Quand on ajoute une solution éthérée de bromure de phénylmagnésium dans une solution éthéro-benzénique d' α -benzoylcyclohexanone, on obtient une réaction très vive et il se dépose un magma cristallin incolore. En décomposant à part la solution éthérée limpide surnageante et le magma cristallin, par de l'eau, on retire des deux opérations uniquement de la benzoylcyclohexanone colorant le perchlorure de fer et qui se transforme peu à peu en sa forme cétonique.

Action de l'iodure d'éthylmagnésium. — En opérant dans les mêmes conditions et en partant de 1^g,8 de dérivé benzoylé, nous avons recueilli 185^{cm}³ d'éthane et nous avons régénéré 1^g,6 de benzoylcyclohexanone fondant à 92°. Théoriquement, nous devons obtenir 200^{cm}³ d'éthane.

CONCLUSION.

L'étude des α -benzoylcyclo-hexanone et -pentanone, qu'on obtient par cyclisation des acides δ -benzoylvalérique et ϵ -benzoylcaproïque nous a conduits aux résultats suivants :

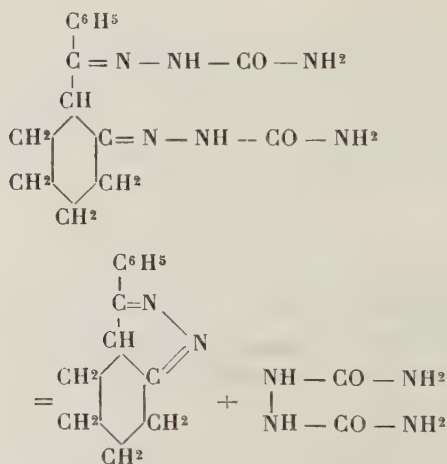
L' α -benzoylcyclopentanone est un produit jaune qui existe sous la forme énolique et qui cependant se combine à la semicarbazide en formant une disemicarbazone.

L' α -benzoylcyclohexanone, par contre, est incolore et possède la forme dicétonique. Nous avons également préparé ce dérivé benzoylé en faisant réagir le chlorure de benzyle sur la cyclohexanone sodée.

Cette dicétone se combine aux réactifs habituels de la

fonction cétone sous sa forme énolique. Ce même fait a déjà été observé dans le groupe des acidylecyclohexanones par MM. Blaise et Köhler. Dans l'action de l'hydroxylamine, de la phénylhydrazine et, dans certaines conditions, de la semicarbazide, l' α -benzoylcyclohexanone donne naissance à une monoxime, à une monophénylhydrazone et à une monosemicarbazone. Tous ces composés sont peu stables et se déshydratent très facilement avec formation de dérivés isoxazoliques ou pyrazoliques.

L'action de la semicarbazide est cependant plus complexe. Dans des conditions bien déterminées, il semble se former une disemicarbazone peu stable, qui se dédouble sous l'action des dissolvants en dérivé pyrazolique et en hydrazodicarbonamide



Ce même dérivé s'obtient également dans l'action de la semicarbazide (en solution acétique et à chaud) et de l'hydrazine sur l' α -benzoylcyclohexanone, ainsi que par saponification de l'anhydride interne de la monosemicarbazone (carbamylpyrazol).

Il jouit de propriétés très particulières : Il réagit, en

effet, sous sa forme basique et donne naissance à deux chlorhydrates, l'un soluble dans l'eau, l'autre insoluble, qui se transposent facilement l'un dans l'autre.

L'existence de la forme isopyrazolique dans le dérivé cristallisé et dans le chlorure insoluble est assez probable. Signalons encore que l'acide chloroplatinique se combine à 4^{mol} de la base pyrazolique.

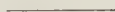
L' α -benzoylcyclohexanone peut facilement être transformée en sa forme énolique par l'action des alcalis ou, mieux, *par simple dissolution dans la diéthylamine ou la pipéridine*. Cependant, dès que l'énol, huileux et jaune, est mis en liberté, il se transpose à nouveau en la forme dicétonique.

Les dérivés de la forme énolique sont cependant stables et faciles à préparer. Nous avons ainsi obtenu les éthers benzoïques et acétiques dont nous avons fixé la constitution par la méthode d'alcoolyse de M. Haller.



SUR LE COEFFICIENT CRITIQUE ET LE POIDS MOLECULAIRE DES CORPS AU POINT CRITIQUE;

PAR M. A. BOUTARIC.



I. Le principe des états correspondants fournit immédiatement les deux énoncés suivants :

A des températures correspondantes, les tensions maxima de vapeur et les volumes spécifiques des liquides saturés et des vapeurs saturées sont correspondants.

Sous des pressions correspondantes, les températures d'ébullition et les volumes saturés, liquides ou gazeux, sont correspondants.

Voyons comment pourrait être tentée la vérification du dernier énoncé en ce qui concerne les températures d'ébullition et les volumes spécifiques des liquides à ces températures.

1^o M. Leduc ⁽¹⁾ a calculé les températures réduites d'ébullition $\frac{T'}{\theta}$ d'un certain nombre de corps sous la pression réduite $\frac{1}{76}$, c'est-à-dire, sous une pression d'autant de centimètres de mercure qu'il y a d'atmosphères dans la température critique.

Le Tableau I donne les résultats de ce calcul; les corps sont rangés dans l'ordre des températures croissantes.

TABLEAU I.

Substances.	$\frac{T'}{\theta}$.	Substances.	$\frac{T'}{\theta}$.
Azote.....	0,54	Anhydride sulfureux..	0,61
Oxyde de carbone	0,55	Chlorure d'éthyle.....	0,61
Oxygène.....	0,56	Éther ordinaire.....	0,61
Méthane.....	0,54	Alcool méthylique....	0,66
Éthylène.....	0,56	Alcool éthylique.....	0,67
Anhydride carbonique.	0,63	Alcool propylique....	0,67
Oxyde azoteux.....	0,58	Sulfure de carbone ...	0,58
Acide chlorhydrique..	0,59	Benzine.....	0,60
Hydrogène sulfuré....	0,55	Eau.....	0,63
Chloroforme	0,59		

« On voit, fait remarquer M. Leduc, que les alcools n'obéissent pas à la loi de Van der Vaals; mais il est difficile d'affirmer qu'il en soit de même pour l'eau et l'anhydride carbonique. Quant aux autres corps, la marche à peu près systématique des quotients $\frac{T'}{\theta}$ peut bien être due à l'insuffisance de nos connaissances relatives à T' et θ . On peut admettre provisoirement comme moyenne 0,6. »

2^o Le calcul des volumes saturés est plus complexe. En

(1) C. R. Acad. Sc., t. CLVI, 1913, p. 65.

général, les densités des liquides sont mesurées à 0° et sous la pression 76^{cm} de mercure; la densité à t° et sous la pression p sera donnée par la formule

$$d_{tp} = d_{0,76} \frac{1}{1 + \delta t} \mu (p - p_0),$$

δ représentant le coefficient de dilatation cubique et μ le coefficient de compressibilité. Le volume moléculaire est

$$v = \frac{M}{d_{t,p}}.$$

Le volume critique peut être calculé à partir des coefficients de l'équation d'état de la substance. En particulier, si cette équation est celle de Van der Waals,

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT,$$

on sait que les constantes critiques, π , θ , φ , sont liées aux coefficients a , b , R par les relations

$$\varphi = 3b \quad (1), \quad \theta = \frac{8}{27} \frac{a}{bR}, \quad \pi = \frac{a}{27b^2},$$

d'où l'on tire

$$b = \frac{R}{18} \frac{\theta}{\pi} \quad (2).$$

Si la condition exprimée par la loi des états correspondants est vérifiée, il doit y avoir proportionnalité entre v et φ ; par suite, entre v et b ; par suite encore, entre v et le quotient $\frac{\theta}{\pi}$ ou *coefficient critique*.

(1) En réalité, d'après Nadeschdine (*Exner's Repertorium*, t. XXIII, p. 617), l'équation de Van der Waals détermine mal φ et même la relation $\varphi = 3b$ est tout à fait inexacte; il trouve que $\varphi = 2b$ représenterait beaucoup mieux les expériences. D'après S. Young, on a plutôt $\varphi = \frac{3b}{\sqrt{2}}$. Ceci n'a pas grande importance pour les comparaisons que nous avons en vue; il suffit que φ et b soit proportionnels, ce qui semble bien vérifié.

(2) Quand on prend pour unité de volume le centimètre cube et pour unité de pression l'atmosphère, R est égal à 82,09.

En réalité le calcul de ν nécessite la connaissance :
 1° de la température d'ébullition sous la pression $\frac{\pi}{76}$; 2° du coefficient de dilatation; 3° du coefficient de compressibilité. A cause de l'insuffisance des données numériques, la vérification ne pourrait porter que sur un très petit nombre de substances.

II. Mais on peut faire un certain nombre d'approximations qui simplifient les calculs.

1° Les températures d'ébullition *sous la pression normale* sont très sensiblement correspondantes pour tous les corps. Cette remarque, faite depuis déjà longtemps par Guldberg (1), paraît assez fondée. J'ai calculé, avec les données actuellement admises (2) sur les températures critiques et les températures d'ébullition, les valeurs de $\frac{T}{\theta}$ pour la plupart des substances (voir Tableau II).

TABLEAU II.

Substances.	T.	θ .	$\frac{T}{\theta}$.
Argon.....	87	150,6	0,58
Azote.....	77,3	127,9	0,60
Brome.....	331,75	575,2	0,58
Chlore.....	235,4	419	0,56
Krypton.....	121,3	210,5	0,58
Hydrogène.....	20,2	32	0,63
Iode.....	457,3	785	0,58
Oxygène.....	91,6	154,2	0,59
Xénon.....	164	287,7	0,57
Ammoniaque.....	239,5	405,3	0,59
Azoteux (oxyde).....	183,2	309,5	0,59
Azotique (oxyde).....	119,4	179,5	0,66

(1) *Zeitschr. physik Chem.*, t. V. 1890, p. 374.

(2) *Recueil de constantes physiques*, publié par la Société française de Physique. Paris, Gauthier-Villars, éditeur; 1913.

TABLEAU II (*suite*).

Substances.	T.	θ .	$\frac{T}{\theta}$.
Bromhydrique (acide).....	208,1	364,3	0,57
Carbone (oxyde de).....	83	133,5	0,62
» (sulfure de).....	319,3	546	0,58
Carbonique (anhydride).....	192,9	304,3	0,63
Chlorhydrique (acide).....	190	325	0,58
Eau.....	373	638	0,58
Phosphoré (hydrogène).....	188	325,8	0,58
Iodhydrique (acide).....	238,9	423,7	0,56
Sulfuré (hydrogène).....	209,5	373	0,56
Sulfureux (anhydride).....	263	430,2	0,61
Acétique (acide).....	391,1	594,6	0,66
Acétone.....	329,3	505,8	0,65
Acétylène.....	200,8	308,3	0,65
Aniline.....	456,9	698,65	0,65
Benzène.....	353	561,5	0,63
Chloroforme.....	334,2	535,9	0,62
Chlorure (tétra) de carbone....	349,7	556,15	0,63
Cyanogène.....	252,3	401,1	0,63
Éthane.....	180	305,16	0,59
Éthylamine.....	254,3	450,0	0,56
Éthyle (acétate).....	350,15	523,1	0,67
» (bromure).....	312,1	499	0,63
» (butyrate).....	392,9	565,8	0,69
» (chlorure).....	284	455,5	0,62
» (formiate).....	327,3	508,3	0,64
Éther ordinaire.....	307,6	466,8	0,66
Éthylène.....	170,5	282,5	0,60
Éthylique (alcool).....	351,3	516,1	0,68
Heptane.....	371,4	539,9	0,69
Hexane.....	342	507,8	0,67
Méthane.....	108,3	191,2	0,57
Méthylamine.....	267	428	0,62
Méthyle (acétate).....	330,1	506,7	0,65
» (butyrate).....	375,8	554,2	0,68
» (chlorure).....	249,3	416	0,60
» (formiate).....	304,8	487	0,62
» (oxyde).....	249,3	400,1	0,62
» (propionate).....	352,7	530,4	0,66

TABLEAU II (*suite*).

Substances.	T.	θ.	$\frac{T}{\theta}$.
Méthyle (salicylate).....	496	709	0,70
» (sulfure).....	310,5	504,2	0,61
» (valérate).....	389,7	556,5	0,70
Méthylque (alcool).....	337,7	513	0,66
Naphtalène.....	490,7	741,2	0,66
Octane.....	398,6	569,2	0,70
Pentane.....	309,3	470,2	0,66
Isopentane.....	300,9	460,8	0,65
Phénol.....	454,4	692,2	0,66
Propiane.....	228	370	0,62
Propionique (acide).....	413,3	599,8	0,69
Propionitrile.....	370,1	558,7	0,66
Propyle (acétate).....	374,5	549,2	0,68
» (butyrate).....	415,7	599,6	0,69
» (chlorure).....	319	494	0,64
» (formiate).....	353,9	353,9	0,66
» (propionate).....	395,2	395,2	0,68
Propylique (alcool normal)....	370,2	370,2	0,69
Pyridine.....	389,7	389,7	0,66

Si l'on se borne à considérer les composés organiques, les valeurs extrêmes du quotient $\frac{T}{\theta}$ ⁽¹⁾ sont 0,57 et 0,70; les valeurs extrêmes de $\frac{T'}{\theta}$ ⁽²⁾, dans le Tableau de M. Leduc, sont 0,54 et 0,67. L'accord est sensiblement aussi bon dans les deux cas ⁽³⁾.

La loi de Guldberg, qui n'a aucun fondement théorique, peut être considérée comme une relation empirique commode et très sensiblement conforme aux faits : pour les composés organiques, la valeur moyenne de $\frac{T}{\theta}$ est très sensiblement $\frac{2}{3}$.

(1) T = température d'ébullition normale.

(2) T = température d'ébullition sous la pression $\frac{\pi}{76}$.

(3) Si d'ailleurs on ne prend dans le Tableau II que les substances envisagées par M. Leduc, les valeurs extrêmes de $\frac{T}{\theta}$ sont 0,56 et 0,68.

2° Admettons que les températures d'ébullition sous la pression normale soient la même fraction de la température critique pour toutes les substances. Considérons le volume moléculaire liquide à cette température t et sous une pression p qui soit, pour tous les corps, la même fraction de la pression critique, par exemple $\frac{1}{76}$. On a

$$d_{t,p} = d_0 \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{\partial t}} \mu(p - p_0),$$

la valeur de t est ici bien connue. Resterait à faire la correction exprimée par $\mu(p - p_0)$. Mais si l'on considère les pressions critiques des différentes substances, on trouve comme valeurs extrêmes 40^{atm} et 200^{atm} . Pour avoir des pressions correspondantes, il faudrait donc considérer les liquides sous des pressions variant, par exemple, entre 40^{cm} et 200^{cm} de mercure. Les valeurs extrêmes de la pression différeraient d'environ 2^{atm} . Or le plus grand des coefficients de compressibilité dans le Tableau dressé par MM. Amagat et Décombe ⁽¹⁾ est celui de l'acétate de méthyle égal à $250 \cdot 10^{-6}$. D'où, pour la limite maxima de la correction qu'on devrait faire si l'on tenait compte de la compressibilité, la valeur

$$\frac{250}{10^6} \times 2 = \frac{5}{10^4} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{2000}.$$

En ne faisant pas la correction de compressibilité que nécessiterait une application rigoureuse du théorème des états correspondants, à supposer que les températures d'ébullition normales soient exactement correspondantes, l'erreur qui peut en résulter ne dépassera pas, dans les conditions les plus défavorables, $\frac{1}{2000}$.

Or, *il me paraît douteux* que les volumes liquides à la température d'ébullition soient déterminés avec une

⁽¹⁾ *Recueil des constantes physiques.*

approximation aussi grande. Le plus souvent on doit les calculer d'après la densité à 0° et le coefficient de dilatation cubique au prix, parfois, d'une extrapolation.

Enfin, et surtout, les constantes critiques sont si mal connues que les diverses déterminations donnent souvent pour le coefficient critique des nombres qui diffèrent du dixième de leur valeur. Dans un quotient des deux grandeurs $\frac{\theta}{\pi}$ et ν , il serait illusoire de chercher à connaître ν avec la précision de 1 pour 1000, alors que b n'est pas connu au centième.

III. J'ai calculé, pour la plupart des substances sur lesquelles on possède des données numériques suffisantes, le quotient $\frac{b}{\nu}$.

Les données relatives à la densité d , à la température d'ébullition normale T , au coefficient de dilatation δ , sont empruntées au *Recueil des constantes physiques* publié par la Société française de Physique. Pour les constantes critiques, j'ai pris les diverses déterminations que j'ai pu réunir.

Chlore.

$$\begin{array}{l} M = 71; \quad T = -33^{\circ},6; \quad d_T = 1,507; \\ \left. \begin{array}{l} \theta_1 = 419 \\ \pi_1 = 93,5 \end{array} \right\} \text{ (R. Knietseh, 1890); } \quad \frac{\theta_1}{\pi_1} = 4,5; \quad \frac{b_1}{\nu} = 0,97; \\ \left. \begin{array}{l} \theta_2 = 414 \\ \pi_2 = 83,9 \end{array} \right\} \text{ (J. Dewar, 1885); } \quad \frac{\theta_2}{\pi_2} = 4,93; \quad \frac{b_2}{\nu} = 1,07. \end{array}$$

Eau (H²O).

$$\begin{array}{l} M = 18; \quad T = 100^{\circ}; \quad d_T = 0,958; \\ \left. \begin{array}{l} \theta_1 = 633 \\ \pi_1 = 194,6 \end{array} \right\} \text{ (Batelli); } \quad \frac{\theta_1}{\pi_1} = 3,35; \quad \frac{b_1}{\nu} = 1,84; \\ \left. \begin{array}{l} \theta_2 = 638 \\ \pi_2 = 200,5 \end{array} \right\} \text{ (Cailletet et Colardeau, } 1891) \quad \frac{\theta_2}{\pi_2} = 3,18; \quad \frac{b_2}{\nu} = 1,73. \end{array}$$

Anhydride sulfureux (SO^2).

$$M = 64; \quad T = -10^\circ \text{ env.}; \quad d_T = 1,462;$$

$$\left. \begin{array}{l} \theta_1 = 428 \\ \pi_1 = 78,9 \end{array} \right\} (\text{W. Sajotchewski, 1879}); \quad \frac{\theta_1}{\pi_1} = 5,42; \quad \frac{b_1}{v} = 1,26;$$

$$\left. \begin{array}{l} \theta_2 = 430,15 \\ \pi_2 = 77,65 \end{array} \right\} (\text{Cardoso, 1912}); \quad \frac{\theta_2}{\pi_2} = 5,5; \quad \frac{b_2}{v} = 1,28;$$

$$\left. \begin{array}{l} \theta_3 = 430,2 \\ \pi_3 = 78 \end{array} \right\} (\text{E. Briner, 1906}); \quad \frac{\theta_3}{\pi_3} = 5,5; \quad \frac{b_3}{v} = 1,28.$$

Acide acétique ($\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$).

$$M = 60; \quad d_{20} = 1,0495; \quad T = 118^\circ; \quad \delta = 0,00106;$$

$$\left. \begin{array}{l} \theta = 594,6 \\ \pi = 57,1 \end{array} \right\} (\text{Young, 1892}); \quad \frac{\theta}{\pi} = 10,4; \quad \frac{b}{v} = 1,68.$$

Acétone (CH^3COCH^3).

$$M = 58; \quad d_{20} = 0,797; \quad T = 56^\circ,53; \quad \delta = 0,00132;$$

$$\left. \begin{array}{l} \theta = 505,8 \\ \pi = 52,2 \end{array} \right\} (\text{W. Sajotchewski, 1879}); \quad \frac{\theta}{\pi} = 9,7; \quad \frac{b}{v} = 1,30.$$

Aniline ($\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH}^2$).

$$M = 93; \quad d_{20} = 1,0216; \quad T = 183^\circ,9; \quad \delta = 82;$$

$$\left. \begin{array}{l} \theta = 698,65 \\ \pi = 52,35 \end{array} \right\} (\text{Guye et Mallet, 1902}); \quad \frac{\theta}{\pi} = 13,3; \quad \frac{b}{v} = 1,32.$$

Benzène (C^6H^6).

$$M = 78; \quad d_0 = 0,899; \quad T = 80^\circ; \quad \delta = 0,00118;$$

$$\left. \begin{array}{l} \theta_1 = 561,5 \\ \pi_1 = 47,9 \end{array} \right\} (\text{Young, 1892}); \quad \frac{\theta_1}{\pi_1} = 11,94; \quad \frac{b_1}{v} = 1,29;$$

$$\left. \begin{array}{l} \theta_2 = 564,7 \\ \pi_2 = 60,5 \end{array} \right\} (\text{Ramsay}); \quad \frac{\theta_2}{\pi_2} = 9,3; \quad \frac{b_2}{v} = 1,02;$$

$$\left. \begin{array}{l} \theta_3 = 533,6 \\ \pi_3 = 49 \end{array} \right\} (\text{Sajotschewski}); \quad \frac{\theta_3}{\pi_3} = 11,2; \quad \frac{b_3}{v} = 1,21.$$

Sulfure de carbone (CS_2).

$$\begin{array}{llll}
 \text{M} = 76; & d_{15} = 1,266; & \text{T} = 46^{\circ},3; & \delta = 0,00114; \\
 \left. \begin{array}{l} \theta_1 = 544,8 \\ \pi_1 = 74,7 \end{array} \right\} & (\text{Sajotschewski}); & \frac{\theta_1}{\pi_1} = 7,3; & \frac{b_1}{v} = 1,21; \\
 \left. \begin{array}{l} \theta_2 = 550,7 \\ \pi_2 = 78,1 \end{array} \right\} & (\text{Hannay}); & \frac{\theta_2}{\pi_2} = 7; & \frac{b_2}{v} = 1,16; \\
 \left. \begin{array}{l} \theta_3 = 546 \\ \pi_3 = 72,87 \end{array} \right\} & (\text{Batelli, 1890}); & \frac{\theta_3}{\pi_3} = 7,5; & \frac{b_3}{v} = 1,24.
 \end{array}$$

Tétrachlorure de carbone (CCl_4).

$$\begin{array}{llll}
 \text{M} = 154; & d_0 = 1,632; & \text{T} = 76^{\circ},75; & \delta = 0,00118; \\
 \left. \begin{array}{l} \theta = 556,15 \\ \pi = 44,97 \end{array} \right\} & (\text{Young, 1892}); & \frac{\theta}{\pi} = 12,4; & \frac{b}{v} = 1,23.
 \end{array}$$

Chloroforme (CHCl_3).

$$\begin{array}{llll}
 \text{M} = 119,5; & d_0 = 1,526; & \text{T} = 61^{\circ}; & \delta = 0,00111; \\
 \left. \begin{array}{l} \theta_1 = 553 \\ \pi_1 = 54,9 \end{array} \right\} & (\text{Sajotschewski}); & \frac{\theta_1}{\pi_1} = 9,7; & \frac{b_1}{v} = 1,18; \\
 \left. \begin{array}{l} \theta_2 = 535,9 \\ \pi_2 = 53,8 \end{array} \right\} & (\text{Kuenen et Robson, 1902}); & \frac{\theta_2}{\pi_2} = 9,9; & \frac{b_2}{v} = 1,22.
 \end{array}$$

Cymène ($\text{C}^{10}\text{H}^{14}$).

$$\begin{array}{llll}
 \text{M} = 134; & d_{20} = 0,862; & \text{T} = 175^{\circ}; & \delta = 0,00089; \\
 \left. \begin{array}{l} \theta = 651,6 \\ \pi = 28,6 \end{array} \right\} & (\text{Altschul, 1893}); & \frac{\theta}{\pi} = 22,7; & \frac{b}{v} = 1,35.
 \end{array}$$

Éthylamine ($\text{C}^2\text{H}^5\text{AzH}^2$).

$$\begin{array}{llll}
 \text{M} = 45,1; & d_8 = 0,696; & \text{T} = 18^{\circ},7; & \\
 \left. \begin{array}{l} \theta = 450 \\ \pi = 66 \end{array} \right\} & (\text{Vincent et Chappuis, 1886}); & \frac{\theta}{\pi} = 6,8; & \frac{b}{v} = 1,07.
 \end{array}$$

Acétate d'éthyle.

$$\begin{array}{lcl}
 M = 88; & d_0 = 0,9244; & T = 77^\circ; \quad \delta = 0,00126; \\
 \left. \begin{array}{l} \theta_1 = 512,8 \\ \pi_1 = 42,6 \end{array} \right\} & \text{(Sajotschewski);} & \frac{\theta_1}{\pi_1} = 12,0; \quad \frac{b_1}{v} = 1,17; \\
 \left. \begin{array}{l} \theta_2 = 522,5 \\ \pi_2 = 39,6 \end{array} \right\} & \text{(Nadesjdine);} & \frac{\theta_2}{\pi_2} = 13,2; \quad \frac{b_2}{v} = 1,28; \\
 \left. \begin{array}{l} \theta_3 = 523,1 \\ \pi_3 = 38 \end{array} \right\} & \text{(Young et Thomas, 1893);} & \frac{\theta_3}{\pi_3} = 13,7; \quad \frac{b_3}{v} = 1,33.
 \end{array}$$

Chlorure d'éthyle (C²H⁵Cl).

$$\begin{array}{lcl}
 M = 64,5; & T = 12^\circ; & d_T = 0,923; \\
 \left. \begin{array}{l} \theta_1 = 455,6 \\ \pi_1 = 52,6 \end{array} \right\} & \text{(Sajotschewski);} & \frac{\theta_1}{\pi_1} = 8,7; \quad \frac{b_1}{v} = 1,27; \\
 \left. \begin{array}{l} \theta_2 = 455,5 \\ \pi_2 = 54 \end{array} \right\} & \text{(Vincent et Chappuis);} & \frac{\theta_2}{\pi_2} = 8,4; \quad \frac{b_2}{v} = 1,23.
 \end{array}$$

Formiate d'éthyle (HCO²C²H⁵).

$$\begin{array}{lcl}
 M = 74; & d_0 = 0,948; & T = 55^\circ; \quad \delta = 0,0014; \\
 \left. \begin{array}{l} \theta_1 = 503 \\ \pi_1 = 48,7 \end{array} \right\} & \text{(Sajotschewski);} & \frac{\theta_1}{\pi_1} = 10,3; \quad \frac{b_1}{v} = 1,24; \\
 \left. \begin{array}{l} \theta_2 = 506,1 \\ \pi_2 = 49,2 \end{array} \right\} & \text{(Nadesjdine);} & \frac{\theta_2}{\pi_2} = 10,2; \quad \frac{b_2}{v} = 1,23; \\
 \left. \begin{array}{l} \theta_3 = 508,3 \\ \pi_3 = 46,83 \end{array} \right\} & \text{(Young et Thomas, 1893);} & \frac{\theta_3}{\pi_3} = 10,8; \quad \frac{b_3}{v} = 1,31.
 \end{array}$$

Alcool éthylique C²H⁵OH).

$$\begin{array}{lcl}
 M = 46; & d_{15} = 0,794; & T = 78^\circ; \quad \delta = 0,0011; \\
 \left. \begin{array}{l} \theta_1 = 516 \\ \pi_1 = 62,96 \end{array} \right\} & \text{(S. Young, 1892);} & \frac{\theta_1}{\pi_1} = 8,2; \quad \frac{b_1}{v} = 1,35; \\
 \left. \begin{array}{l} \theta_2 = 507,2 \\ \pi_2 = 62,1 \end{array} \right\} & \text{(Sajotschewski);} & \frac{\theta_2}{\pi_2} = 8,2; \quad \frac{b_2}{v} = 1,35; \\
 \left. \begin{array}{l} \theta_3 = 516,6 \\ \pi_3 = 64,34 \end{array} \right\} & \text{(Ramsay et Young);} & \frac{\theta_3}{\pi_3} = 8,0; \quad \frac{b_3}{v} = 1,31; \\
 \left. \begin{array}{l} \theta_4 = 507,3 \\ \pi_4 = 64,5 \end{array} \right\} & \text{(Hannay);} & \frac{\theta_4}{\pi_4} = 7,9; \quad \frac{b_4}{v} = 1,30.
 \end{array}$$

Éther ordinaire ($\text{C}^2\text{H}^5.\text{O}.\text{C}^2\text{H}^5$).

$$M = 76; \quad d_0 = 0,736; \quad T = 35^\circ; \quad \delta = 0,00150;$$

$$\begin{array}{lcl} \theta_1 = 463 & \left\{ \text{(Sajotschewski);} & \frac{\theta_1}{\pi_1} = 12,5; \quad \frac{b_1}{\nu} = 1,18; \\ \pi_1 = 36,9 & & \\ \theta_2 = 467 & \left\{ \text{(Ramsay et Young);} & \frac{\theta_2}{\pi_2} = 13,1; \quad \frac{b_2}{\nu} = 1,23; \\ \pi_2 = 35,65 & & \\ \theta_3 = 468,5 & \left\{ \text{(Ramsay);} & \frac{\theta_3}{\pi_3} = 11,7; \quad \frac{b_3}{\nu} = 1,11. \\ \pi_3 = 40,0 & & \end{array}$$

Acétate de méthyle ($\text{CH}^3.\text{CO}^2.\text{CH}^3$).

$$M = 74; \quad d_0 = 0,959; \quad T = 57^\circ; \quad \delta = 0,00135;$$

$$\begin{array}{lcl} \theta_1 = 502,8 & \left\{ \text{(Sajotschewski);} & \frac{\theta_1}{\pi_1} = 8,7; \quad \frac{b_1}{\nu} = 1,12; \\ \pi_1 = 57,6 & & \\ \theta_2 = 505,9 & \left\{ \text{(Nadesjdine);} & \frac{\theta_2}{\pi_2} = 10,6; \quad \frac{b_2}{\nu} = 1,36; \\ \pi_2 = 47,5 & & \\ \theta_3 = 506,7 & \left\{ \text{(Young et Thomas, 1893);} & \frac{\theta_3}{\pi_3} = 11,0; \quad \frac{b_3}{\nu} = 1,41. \\ \pi_3 = 46,29 & & \end{array}$$

Butyrate de méthyle.

$$M = 102,1; \quad d_0 = 0,920; \quad T = 102^\circ; \quad \delta = 0,00113;$$

$$\begin{array}{lcl} \theta_1 = 551 & \left\{ \text{(Nadesjdine);} & \frac{\theta_1}{\pi_1} = 15,2; \quad \frac{b_1}{\nu} = 1,26; \\ \pi_1 = 36 & & \\ \theta_2 = 554,25 & \left\{ \text{(Young et Thomas, 1893);} & \frac{\theta_2}{\pi_2} = 16,2; \quad \frac{b_2}{\nu} = 1,34. \\ \pi_2 = 34,21 & & \end{array}$$

Propionate de méthyle ($\text{C}^2\text{H}^5\text{CO}^2\text{CH}^3$).

$$M = 88; \quad d_0 = 0,939; \quad T = 79^\circ,9; \quad \delta = 0,00130;$$

$$\begin{array}{lcl} \theta_1 = 528,7 & \left\{ \text{(Nadesjdine);} & \frac{\theta_1}{\pi_1} = 13,2; \quad \frac{b_1}{\nu} = 1,30; \\ \pi_1 = 39,88 & & \\ \theta_2 = 530,4 & \left\{ \text{(Young et Thomas, 1893);} & \frac{\theta_2}{\pi_2} = 13,4; \quad \frac{b_2}{\nu} = 1,32. \\ \pi_2 = 39,53 & & \end{array}$$

Alcool méthylique (CH_3OH).

$$\begin{array}{llll}
 \text{M} = 32; & d_0 = 0,795; & \text{T} = 64^\circ,7; & \delta = 0,00119; \\
 \left. \begin{array}{l} \theta_1 = 506 \\ \pi_1 = 69,7 \end{array} \right\} & (\text{Nadesjdine}); & \frac{\theta_1}{\pi_1} = 7,3; & \frac{b_1}{\nu} = 1,72; \\
 \left. \begin{array}{l} \theta_2 = 505,8 \\ \pi_2 = 72,9 \end{array} \right\} & (\text{Hannay}); & \frac{\theta_2}{\pi_2} = 6,9; & \frac{b_2}{\nu} = 1,62; \\
 \left. \begin{array}{l} \theta_3 = 513 \\ \pi_3 = 78,6 \end{array} \right\} & (\text{Young, 1892}); & \frac{\theta_3}{\pi_3} = 6,5; & \frac{b_3}{\nu} = 1,50.
 \end{array}$$

Heptane normal (C_7H_{16}).

$$\begin{array}{llll}
 \text{M} = 100; & d_0 = 0,7006; & \text{T} = 98,4; & \delta = 0,00111; \\
 \left. \begin{array}{l} \theta = 539,9 \\ \pi = 26,86 \end{array} \right\} & (\text{Young, 1898}); & \frac{\theta}{\pi} = 20,06; & \frac{b}{\nu} = 1,29.
 \end{array}$$

Hexane normal (C_6H_{14}).

$$\begin{array}{llll}
 \text{M} = 86; & d_0 = 0,677; & \text{T} = 69^\circ; & \delta = 0,00129; \\
 \left. \begin{array}{l} \theta_1 = 503,9 \\ \pi_1 = 29,62 \end{array} \right\} & (\text{Young et Thomas}); & \frac{\theta_1}{\pi_1} = 17,01; & \frac{b_1}{\nu} = 1,25; \\
 \left. \begin{array}{l} \theta_2 = 507,8 \\ \pi_2 = 29,76 \end{array} \right\} & (\text{Young, 1895}); & \frac{\theta_2}{\pi_2} = 17,06; & \frac{b_2}{\nu} = 1,26.
 \end{array}$$

Isopentane.

$$\begin{array}{llll}
 \text{M} = 72; & d_0 = 0,639; & \text{T} = 30^\circ; & \delta = 0,00147; \\
 \left. \begin{array}{l} \theta = 460,8 \\ \pi = 32,93 \end{array} \right\} & (\text{Young, 1895}); & \frac{\theta}{\pi} = 14; & \frac{b}{\nu} = 1,22.
 \end{array}$$

Alcool isopropylique.

$$\begin{array}{llll}
 \text{M} = 60; & d_{16} = 0,788; & \text{T} = 82^\circ,45; & \delta = 0,0011; \\
 \left. \begin{array}{l} \theta = 507,6 \\ \pi = 53,0 \end{array} \right\} & (\text{Nadesjdine, 1882}); & \frac{\theta}{\pi} = 9,6; & \frac{b}{\nu} = 1,20.
 \end{array}$$

Octane normal (C_8H_{18}).

$$\begin{array}{llll}
 \text{M} = 114; & d_0 = 0,7185; & \text{T} = 125^\circ,6; & \delta = 0,00112; \\
 \left. \begin{array}{l} \theta_1 = 569,2 \\ \pi_1 = 24,64 \end{array} \right\} & (\text{Young}); & \frac{\theta_1}{\pi_1} = 23,1; & \frac{b_1}{\nu} = 1,30; \\
 \left. \begin{array}{l} \theta_2 = 569 \\ \pi_2 = 25,2 \end{array} \right\} & (\text{Young}); & \frac{\theta_2}{\pi_2} = 22,6; & \frac{b_2}{\nu} = 1,27.
 \end{array}$$

Pentane normal (C^5H^{12}).

$$M = 72; \quad d_0 = 0,6454; \quad T = 36^\circ,3; \quad \delta = 0,00146 \text{ ou } 0,00159,$$

$$\left. \begin{array}{l} \theta = 470 \\ \pi = 33 \end{array} \right\} \text{ (Young, 1897); } \quad \frac{\theta}{\pi} = 14,2; \quad \frac{b}{v} = 1,22.$$

Chlorure de propyle (C^3H^7Cl).

$$M = 78,5; \quad d_0 = 0,915; \quad T = 46^\circ; \quad \delta = 0,00133;$$

$$\left. \begin{array}{l} \theta = 494 \\ \pi = 49 \end{array} \right\} \text{ (Vincent et Chappuis, 1886); } \quad \frac{\theta}{\pi} = 10,1; \quad \frac{b}{v} = 1,13.$$

Alcool propylique (C^3H^7OH).

$$M = 60; \quad d_{15} = 0,806; \quad T = 97^\circ,2; \quad \delta = 0,00077;$$

$$\left. \begin{array}{l} \theta_1 = 529 \\ \pi_1 = 53,3 \end{array} \right\} \text{ (Madesjdine); } \quad \frac{\theta_1}{\pi_1} = 9,9; \quad \frac{b_1}{v} = 1,29;$$

$$\left. \begin{array}{l} \theta_2 = 530,7 \\ \pi_2 = 50,16 \end{array} \right\} \text{ (Young, 1892); } \quad \frac{\theta_2}{\pi_2} = 10,6; \quad \frac{b_2}{v} = 1,38.$$

Toluène ($C^6H^5CH^3$).

$$M = 92; \quad d_{20} = 0,866; \quad T = 110^\circ; \quad \delta = 0,00103;$$

$$\left. \begin{array}{l} \theta = 593,6 \\ \pi = 41,6 \end{array} \right\} \text{ (Altschul, 1893); } \quad \frac{\theta}{\pi} = 14,2; \quad \frac{b}{v} = 1,25.$$

La moyenne des valeurs de $\frac{b}{v}$ obtenues pour ces divers corps, au nombre de 26, est 1,25 ⁽¹⁾. Les écarts ne dépassent guère 10 pour 100, et les quotients $\frac{\theta}{\pi}$ au moyen desquels on calcule b ne sont pas connus, le plus souvent, avec une approximation meilleure.

Pour la plupart des corps, on peut donc admettre la valeur *moyenne et approchée*

$$(1) \quad \frac{b}{v} = 1,25.$$

⁽¹⁾ J'ai excepté de la moyenne le chlore, l'eau, l'alcool méthylique qui s'écartent trop notablement et qui (voir § V) doivent sans doute être considérés comme correspondant à des molécules associées.

IV. La relation précédente peut être rattachée assez simplement à des propriétés bien connues des fluides.

D'après la loi du diamètre rectiligne ⁽¹⁾, les densités d et d' du liquide et de la vapeur saturés à la température T vérifient l'équation

$$(2) \quad \frac{d + d'}{2} = \Delta + a(\theta - T);$$

Δ est la densité critique, θ la température critique et a un coefficient tel que, pour la plupart des substances, l'expression $a \frac{\theta}{\Delta}$ est approximativement égale à l'unité ⁽²⁾

$$(3) \quad \frac{a\theta}{\Delta} = 1.$$

Aux températures très éloignées du point critique, la densité de la vapeur est négligeable vis-à-vis de la densité du liquide; si l'on tient compte de la condition (3), l'équation du diamètre rectiligne devient alors

$$(4) \quad d = 2\Delta \frac{2\theta - T}{\theta}.$$

Or, pour la grande majorité des substances, la température d'ébullition normale est sensiblement les deux tiers de la température critique. A la température d'ébullition, la densité du liquide est donc

$$(5) \quad d = \frac{8}{3} \Delta.$$

D'où, entre le volume moléculaire liquide à la température d'ébullition et le volume critique, la relation

$$(5') \quad v = \frac{3}{8} \varphi.$$

⁽¹⁾ CAILLETET et MATHIAS, *C. R. Acad. Sc.*, t. CII, 1886, p. 1202.

⁽²⁾ MATHIAS, *Le point critique des corps purs*. Paris, G. Naud; 1904, p. 60.

D'autre part, Young ⁽¹⁾ a montré que la densité critique est environ 3,75 fois la densité théorique que donnerait l'application de la loi de Mariotte jusqu'au point critique; d'où

$$\varphi = \frac{1}{3,75} \frac{R\theta}{\pi}$$

et, par suite (5'),

$$\nu = \frac{3}{8 \times 3,75} \frac{R\theta}{\pi}$$

ou

$$\frac{\frac{R\theta}{8\pi}}{\nu} = \frac{b}{\nu} = \frac{3,75}{3} = 1,25.$$

La valeur ainsi obtenue pour le quotient $\frac{R\theta}{\frac{8\pi}{\nu}}$ concorde avec la moyenne des déterminations expérimentales.

Les alcools, l'eau, l'acide acétique sont anormaux au point de vue envisagé par Young : le quotient de la densité critique réelle Δ par la densité critique théorique calculée par la formule $\Delta' = \frac{M}{82,09} \frac{\pi}{\theta}$ est supérieur à 3,8.

Voici, pour ces substances, la valeur du quotient $\frac{\Delta}{\Delta'}$:

Alcool méthylique.....	4,52
» éthylique.....	4,02
» propylique.....	4,02
Acide acétique.....	5,00
Eau ⁽²⁾	4,77

Pour les mêmes substances, les quotients $\frac{b}{\nu}$ prennent des valeurs anormales, très approximativement égales

(1) *Philosophical Magazine*, 5^e série, t. XXXIV, 1892, p. 507.

(2) Le quotient $\frac{\Delta}{\Delta'}$ relatif à l'eau ne figure pas dans le Mémoire d'Young. Je l'ai calculé en utilisant la détermination récente (Davis, 1910) de la densité critique réelle ($\Delta = 0,329$) et les valeurs de la pression et de la température critiques obtenues par Cailletet et Colardeau (1891).

d'ailleurs au tiers du quotient de la densité critique réelle par la densité théorique :

	$\frac{b}{v}$	$\frac{1}{3} \frac{\Delta}{\Delta'}$
Alcool méthylique.....	1,61	1,50
» éthylique.....	1,32	1,34
» propylique.....	1,34	1,34
Acide acétique.....	1,68	1,66
Eau.....	1,73	1,59

V. *Le poids moléculaire au point critique.* — Supposons que l'état moléculaire varie par la compression et que le poids moléculaire, M à l'état gazeux, devienne αM au point critique.

L'équation de Van der Waals, pas plus d'ailleurs qu'aucune équation ayant la même forme pour toutes les substances, ne peut représenter la compressibilité. Les constantes critiques expérimentales utilisées pour le calcul des coefficients de l'équation donnent les valeurs qui conviendraient pour représenter la compressibilité du corps M^α si sa constitution demeurerait invariable. Le terme b , calculé à partir de θ et π , doit être comparé au volume qu'occuperait la masse αM à la température d'ébullition. Et si la relation indiquée (1) est générale, on devra avoir :

$$b : \frac{\alpha M}{d} = 1,25,$$

c'est-à-dire

$$b : \frac{M}{d} = 1,25 \alpha.$$

Quand la valeur expérimentale du quotient $b : \frac{M}{d}$ est plus grande que 1,25, le terme α est supérieur à l'unité, et la substance doit être considérée comme polymérisée au point critique. C'est le cas, en particulier, des alcools, de l'eau, de l'acide acétique.

Pour la plupart des substances, le quotient $b : \frac{M}{d}$ est égal à 1,25. On retrouve un résultat énoncé par M. Ph.-A.

Guye ⁽¹⁾ : *Au point critique, le poids moléculaire de la plupart des substances est le même qu'à l'état gazeux.*

Remarques. — D'autres considérations semblent indiquer que les alcools, l'eau, l'acide acétique sont polymérisés au point critique.

1° D'après S. Young, les valeurs expérimentales de la densité critique vérifient, pour la plupart des substances, la relation

$$(6) \quad \frac{M}{\Delta} = \frac{3}{8\sqrt{2}} \frac{R\theta}{\pi},$$

M représentant la valeur du poids moléculaire au point critique, la même, en général, qu'à l'état gazeux. D'ailleurs, l'application de la loi de Mariotte jusqu'au point critique donnerait

$$(7) \quad \frac{M}{\Delta'} = \frac{R\theta}{\pi};$$

d'où l'on déduit

$$(8) \quad \frac{\Delta}{\Delta'} = \frac{8\sqrt{2}}{3} = 3,77.$$

Si la substance est polymérisée au point critique, α désignant le coefficient de polymérisation, l'équation (6) doit être remplacée par

$$(6') \quad \frac{M\alpha}{\Delta} = \frac{3}{8\sqrt{2}} \frac{R\theta}{\pi}.$$

On en déduit

$$(8') \quad \frac{\Delta}{\Delta'} = 3,77\alpha.$$

Pour la plupart des substances, $\frac{\Delta}{\Delta'}$ est voisin de 3,77; α est égal à l'unité; le poids moléculaire au point critique est le même qu'à l'état gazeux. L'eau, les alcools, l'acide

(1) Ph.-A. GUYE, *loc. cit.*, p. 223.

acétique donnent des valeurs du quotient $\frac{\Delta}{\Sigma}$ nettement supérieures à 3,77 : c'est l'indice d'une polymérisation possible au point critique.

2° D'après une hypothèse de O.-E. Meyer, le covolume b de l'équation de Van der Waals est égal à $4\sqrt{2}$ fois le volume intrinsèque des molécules.

Or, dans tout autre état, liquide ou gazeux, caractérisé par une densité d et un indice de réfraction n , l'expression $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ mesure la fraction du volume total occupée par ces molécules; le volume intrinsèque des molécules contenues dans la masse moléculaire M est donc $\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{M}{d}$. D'où,

$$b = \frac{R\theta}{8\pi} = 4\sqrt{2} \frac{M}{d} \frac{n^2-1}{n^2+2},$$

ce qui donne aisément

$$(9) \quad \frac{\theta}{\pi} = \frac{1}{1,8} \frac{M}{d} \frac{n^2-1}{n^2+2}.$$

Les valeurs expérimentales du coefficient critique $\frac{\theta}{\pi}$ et de la réfraction spécifique $\rho = \frac{1}{d} \frac{n^2-1}{n^2+2}$ vérifient, pour la plupart des substances, la relation précédente (1).

Mais si la substance est polymérisée au point critique de façon que le poids moléculaire soit αM , le terme b , calculé à partir de θ et π , est égal à $4\sqrt{2}$ fois le volume des molécules contenues dans la masse αM . L'équation (9) doit être remplacée par

$$(9') \quad \frac{\theta}{\pi} = \frac{1}{1,8} \frac{\alpha M}{d} \frac{n^2-1}{n^2+2};$$

d'où l'on tire

$$\frac{M}{d} \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{\theta}{\pi} = \frac{1,8}{\alpha}.$$

(1) Ph.-A. GUYE, *loc. cit.*

Quand le quotient $\frac{M}{d} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} : \frac{6}{\pi}$ est inférieur à 1,8, il est donc naturel d'admettre que la substance est polymérisée au point critique.

Voici les valeurs de ce quotient pour l'eau, les alcools, l'acide acétique (1) :

Alcool méthylique.....	1,2
» éthylique.....	1,5
» propylique.....	1,6
Eau.....	1,1
Acide acétique.....	1,2

Ainsi, des méthodes différentes conduisent à admettre que les alcools, l'eau, l'acide acétique sont polymérisés au point critique. Cela n'a rien de surprenant de la part de substances qui sont polymérisées à l'état liquide sous la pression normale. Toutefois, le cas de l'eau soulève une objection :

M. A. Leduc (2) a utilisé pour le calcul du volume spécifique de la vapeur d'eau saturante à 99°,60 une formule qui fait intervenir les constantes critiques et repose sur l'hypothèse que la vapeur d'eau appartient, *au point de vue des états correspondants*, à la série appelée *normale*, qui comprend l'anhydride carbonique et l'éther : le résultat obtenu par le calcul est remarquablement d'accord avec l'expérience.

VI. De la relation

$$\frac{b}{v} = 1,25,$$

(1) Les valeurs du quotient $\frac{M}{d} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} : \frac{6}{\pi}$ sont extraites du Mémoire de Ph.-A. Guye, sauf celle de l'acide acétique que j'ai calculée d'après la réfraction moléculaire ($M_p = 13$) indiquée dans le *Recueil des constantes physiques* publié par la Société française de Physique.

(2) A. LEDUC, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXLIV, 1907, p. 1259.

on tire aisément

$$\frac{\theta}{\pi} = 0,122 \vartheta \quad \text{ou} \quad 0,122 \frac{M}{d}.$$

Cette formule permet de calculer une *valeur approchée* du coefficient critique $\frac{\theta}{\pi}$ à partir de la densité du liquide à la température d'ébullition, donnée aisément accessible à l'expérience

D'ailleurs, au moins pour les substances organiques, le volume moléculaire à la température d'ébullition constitue une propriété additive des atomes et peut être calculé aisément d'après la formule moléculaire. Kopp ⁽¹⁾ a donné, pour les coefficients atomiques, les valeurs suivantes :

Pour 1 ^{re} de carbone, C.....	11
» d'hydrogène, H.....	5,5
» d'oxygène simplement lié ⁽²⁾ , — O —.	7,8
» d'oxygène doublement lié ⁽³⁾ , O =...	12,2
» de chlore, Cl.....	22,8
» de brome, Br.....	27,8
» d'iode, I.....	37,5
» de soufre, S.....	22,6
» d'azote, N.....	2,3
Pour un groupement cyanogène, CN.....	28

Ces nombres, multipliés par 0,122, donnent les coefficients atomiques critiques qui permettent de calculer le coefficient critique d'un composé lorsqu'on connaît sa formule. M. Ph.-A. Guye ⁽⁴⁾ a obtenu des valeurs un

⁽¹⁾ Hermann Kopp, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. LI, 1857, p. 458.

⁽²⁾ Uni par ses deux valences à deux atomes de carbone ou deux radicaux.

⁽³⁾ Oxygène carbonyle, uni par ses deux valences à un même atome de carbone.

⁽⁴⁾ Ph.-A. GUYE, *loc. cit.*, p. 222.

peu différentes des coefficients atomiques critiques à partir des coefficients atomiques de réfraction. Voici les valeurs fournies par les deux méthodes :

	A partir du volume atomique (Boutaric).	A partir de la réfraction atomique (Ph.-A. Guye).
C	1,34	1,35
H	0,67	0,57
— O —	0,95	0,87
O =	1,49	1,27
Cl	2,78	3,27
Br	3,39	4,83
I	4,57	»
S	2,75	»
N	0,28	»
CN	3,42	»

Le Tableau III donne le résultat du calcul du coefficient critique, à l'aide des coefficients atomiques critiques, pour un certain nombre de substances; il contient également les valeurs expérimentales de $\frac{\theta}{\pi}$, ainsi que les valeurs calculées à partir des coefficients atomiques de M. Ph.-A. Guye.

TABLEAU III.

Substances.	Formules.	$\frac{\theta}{\pi}$ calculé (Boutaric).	$\frac{\theta}{\pi}$ observé.	$\frac{\theta}{\pi}$ calculé (Ph.-A. Guye).
Acétone	CH_3COCH_3	9,0	9,7	8,7
Aniline	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	12,4	13,3	»
Benzine	C_6H_6	12,1	9,3 à 11,94	11,5
Benzonitrile	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$	14,4	16,7	»
Carbone (tétrachlorure de).	CCl_4	12,5	9,6 à 12,4	14,4
» (sulfure de)	CS_2	6,8	7 à 7,3	»
Carbonique (anhydride)...	CO_2	4,3	3,9 à 4,2	3,9
Capronitrile	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$	17,0	19,3	»
Éthyle (acétate d')	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	13,2	12 à 13,2	12,1
» (butyrate d')	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	18,5	18,7	17,1

TABLEAU III (*suite*).

Substances.	Formules.	$\frac{\theta}{\pi}$ calculé (Boutaric).	$\frac{\theta}{\pi}$ observé.	$\frac{\theta}{\pi}$ calculé (Ph.-A. Guye).
Éthyle (chlorure d').....	C^2H^5Cl	8,8	8,4 à 8,7	8,8
» (formiate d').....	$HCO^2C^2H^5$	10,5	10,2 à 10,8	9,6
» (valérianate d')....	$C^4H^9CO^2C^2H^5$	21,2	18,0	19,6
Éthylamine.....	$C^2H^5NH^2$	13,3	6,8	»
Éthylque (éther).....	$C^2H^5OC^2H^5$	13,0	11,7 à 13,1	12,4
Heptane.....	C^7H^{16}	20,1	20	18,6
Hexane.....	C^6H^{14}	17,5	17	16,1
Méthane.....	CH^4	4	3,5	3,6
» (trichloro).....	$CHCl^3$	10,35	9,7	11,7
Méthyle (acétate de).....	$CH^3CO^2CH^3$	10,5	8,7 à 10,6	9,6
» (butyrate de)....	$C^3H^7CO^2CH^3$	15,9	15,2	14,59
» (chlorure de)....	CH^3Cl	6,1	5,7 à 6,3	6,3
» (propionate de)..	$C^2H^5CO^2CH^3$	13,2	13,2	12,1
Méthylamine.....	CH^3NH^2	4,8	6,0	»
Pentane normal.....	C^5H^{12}	14,7	14,2	13,6
Propyle (chlorure de)....	C^3H^7Cl	11,5	10,1	11,3
Propylque (alcool).....	C^3H^7OH	10,3	9,9 à 10,6	9,5
Octane.....	C^8H^{18}	22,8	22,5 à 23,1	21,1
Triéthylamine.....	$(C^2H^5)^3N$	17,7	17,8	»
Triméthylamine.....	$(CH^3)^3N$	10,0	10,5	»

Les valeurs obtenues par le calcul sont sensiblement en bon accord avec l'expérience. Les coefficients atomiques critiques permettent d'obtenir au moins *l'ordre de grandeur* du coefficient critique. Ce calcul peut rendre des services quand la mesure directe de $\frac{\theta}{\pi}$ est difficile.

En particulier, si l'on a mesuré une seule des deux constantes critiques, par exemple la température, le calcul de $\frac{\theta}{\pi}$ permettra d'avoir une valeur approchée de la pression. C'est ce que montrent les exemples suivants pris parmi les premiers corps du Tableau III et pour lesquels on a indiqué, à coté des valeurs expérimentales, les valeurs de la pression critique calculées à partir de la température critique et du coefficient critique :

Substances.	Températures critiques observées (en degrés absolus).	Pressions critiques	
		observées.	calculées.
	^o	^{atm}	^{atm}
Acétone.....	508,5	52,2	53
Benzène.....	{ 561,5	47,9	46,7
	{ 564,7	60,5	47,0
	{ 533,6	49	44,4
Sulfure de carbone.....	{ 544,8	74,7	80
	{ 550,7	78,1	81
Tétrachlorure de carbone..	556,15	44,9	44,5
Chloroforme.....	{ 553	54,9	53,4
	{ 535,9	53,8	51,8
	{ 512,8	42,6	38,8
Acétate d'éthyle.....	{ 522,5	39,6	39,6
	{ 523,1	38,0	39,6
Butyrate d'éthyle.....	565,8	30,24	30,5
Chlorure d'éthyle.....	{ 455,6	52,6	51,7
	{ 455,5	54	51,7

Voici, pour quelques composés sur lesquels on n'a fait que les mesures des températures critiques, les valeurs de la pression critique calculées à partir du coefficient critique et de la valeur expérimentale de la température critique (1):

	Température critique observée (en degrés absolus).	Pression critique (calculée).
	^o	^{atm}
Butyle (acétate).....	578,9	31,3
» (propionate).....	591,7	27,9
Éthyle (bromure).....	509,0	38,0
» (sulphydrate).....	501,0	53,0
» (sulfure).....	557,7	37,6
Éthyle et méthyle sulfure.....	532,7	43,9
Éthyle et propyle oxyde.....	506,4	32,2
Formique (aldéhyde).....	496,6	119,0
Méthyle (sulfure de).....	504,2	53,3
» (valérate).....	556,5	30,0

(1) J'ai laissé de côté les composés à liaisons multiples, les alcools secondaires et tertiaires, pour lesquels les coefficients de Kopp et, par suite, les coefficients atomiques critiques devraient être modifiés.

**ESSAIS DE CARACTÉRISATION CALORIMÉTRIQUE
DES HYDRATES D'AMMONIUM.
MÉLANGES DE MONOÉTHYLAMINE ET D'EAU;**

PAR MM. E. BAUD, L. GAY ET F. DUCELLIEZ.

Nous nous sommes proposé d'appliquer à la mono-éthylamine la méthode calorimétrique indiquée par deux d'entre nous ⁽¹⁾ pour les mélanges d'eau et d'ammoniac. Les chaleurs de formation de ceux-ci rapportées à un volume constant (100 cm^3) du mélange passent par un maximum pour une composition du mélange très voisine de celle de l'hydrate principal



L'effet thermique produit au moment du mélange est dû : 1° à des actions physiques; 2° à des actions chimiques (combinaisons, décompositions, dépolymérisations, etc.).

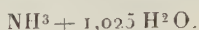
Si l'effet thermique dû à la formation de l'hydrate prédomine sur tous les autres, de façon que l'on puisse, en première approximation, supposer que la chaleur dégagée est proportionnelle à la quantité d'hydrate formé, le maximum a lieu pour le mélange ayant la composition de l'hydrate.

Dans le cas de l'ammoniac et de l'eau, ces deux corps ayant des poids moléculaires très voisins, le maximum est peu déplacé suivant que l'on considère la chaleur de mélange de 100 cm^3 , de 100^g ou d'une molécule-gramme totale des constituants.

Dans le premier cas, le maximum correspond au mé-

⁽¹⁾ E. BAUD et L. GAY, *Étude du système eau-ammoniac liquide* (*C. R. Acad. Sc.*, t. CXLVIII, 1909, p. 1327).

lange $\text{NH}^3 + 1,109 \text{H}^2\text{O}$, tandis qu'en rapportant les quantités de chaleur à une molécule totale, le maximum a lieu pour le mélange



Afin de choisir le mode de représentation convenant le mieux pour mettre en évidence la composition de l'hydrate, nous nous sommes adressés à l'éthylamine, dont le poids moléculaire est très différent de celui de l'eau et pour laquelle, par conséquent, les coïncidences précédentes ne se retrouveront pas.

Expériences. — Nous avons rempli de petites ampoules en verre mince de mélanges, en proportions diverses, d'amine et d'eau, nous les avons scellées à la lampe et enfin brisées dans l'eau du calorimètre.

On obtient ainsi la chaleur de dilution du mélange considéré.

Un titrage au tournesol de la solution ainsi obtenue donne le poids d'amine employé, ce qui permet de calculer la composition du liquide de l'ampoule, connaissant le poids de celui-ci.

Nous avons effectué les titrages au tournesol d'abord, à la phthaléine ensuite. Cette dernière donne des résultats différant des premiers toujours dans la même proportion : 1 pour 100 en moins dans le volume d'acide sulfurique $\frac{\text{N}}{2}$ employé.

Nous avons adopté les résultats obtenus à l'aide du tournesol comme indicateur. Nous avons vérifié, en effet, l'exactitude des dosages obtenus à l'aide de cet indicateur.

Pour cela nous avons préparé du chlorhydrate d'éthylamine pur à partir de l'amine pure et de la solution d'acide chlorhydrique pur; la solution obtenue placée dans une capsule de platine tarée a été maintenue ensuite à une

lente ébullition jusqu'à arrêt de l'ébullition, puis chauffée plus fortement durant 1 heure environ de façon à avoir un abondant dégagement de fumées de chlorhydrate; enfin nous avons laissé refroidir le corps pur cristallisé obtenu dans un dessiccateur à acide sulfurique.

Après avoir déterminé rapidement (le corps est hygrométrique) l'augmentation de poids de la capsule, nous avons dissous son contenu dans 1^l d'eau environ, traité par un excès de soude et distillé, avec rectificateur. Nous avons recueilli, dans de l'eau distillée, la moitié environ du liquide initial, puis porté le liquide recueilli à 1^l et dosé au tournesol.

Nous avons obtenu les résultats suivants (poids de chlorhydrate : 9^g,101) :

Prise d'essai.	Versé pour neutralisation.	Calculé.
250 ^{cm} ³	55 ^{cm} ³,7	55 ^{cm} ³,83
100 ^{cm} ³	22 ^{cm} ³,3	22 ^{cm} ³,33

Afin d'éviter la cause d'erreur due à la petite quantité du mélange pouvant rester dans les pointes des ampoules, sans se mélanger avec l'eau du calorimètre, celles-ci ont été fragmentées à l'aide de l'écraseur.

Les premières mesures ont été faites au voisinage de 17°, les dernières vers 8°. On observe alors un décalage très net entre les résultats fournis par les deux séries de mesures. Il nous a donc fallu faire une correction de température pour tout ramener à 17°.

Si l'on représente les résultats du Tableau I par la relation

$$Q = A + Bx + Cx^2,$$

on obtient

$$A = 2099,6; \quad B = 5997,6; \quad C = 1351,4.$$

D'autre part, nous avons comparé les résultats obtenus dans la première série d'opérations (vers 17°) à ceux

déduits de cette relation dans l'intervalle de 44 à 100 pour 100 (Tableau II).

Les coefficients de température des écarts (rapports entre ces écarts et les différences correspondantes de température pour les deux séries) sont alors, en moyenne, pour les trois premières déterminations de 42,2; pour la quatrième, 31; pour la cinquième, 23. On voit donc nettement que ce coefficient décroît au fur et à mesure que la teneur en amine augmente. En première approximation, nous avons admis, entre $x_1 = 0,45$ et $x_2 = 1$,

$$-\frac{\Delta Q}{\Delta t} = 60 - 40x;$$

x est la teneur moléculaire pour une molécule totale des constituants.

Toutes nos mesures ont été, à l'aide de ce coefficient de température, ramenées à 17°. Nous avons obtenu ainsi environ 50 résultats différents (Tableau III). La courbe représentant ces résultats montre des écarts assez sensibles; aussi avons-nous calculé, à l'aide de l'ensemble de tous ces résultats, l'expression algébrique donnant la position moyenne de la courbe. Cette expression est la suivante :

$$Q = 17730x - 29530x^2 + 30290x^3 - 11855x^4,$$

d'où nous avons tiré le Tableau IV.

Densités. — Nous avons, d'autre part, déterminé les densités des mélanges d'amine et d'eau à l'aide de picnomètres dont le tube effilé fut scellé après remplissage. Les résultats sont contenus dans le Tableau V.

La formation du mélange est accompagnée d'une contraction importante. Pour le mélange équimoléculaire, cette dernière est égale au $\frac{6}{100}$ du volume initial.

Nous voyons immédiatement que si nous rapportons

les chaleurs de mélange à 100^{cm}³, on obtient pour :

$x = 0,20$	3150 ^{cal}
0,30	3264
0,40	3065

Le maximum est donc loin de la composition équimoléculaire.

Au contraire, si l'on rapporte tout à une molécule totale du mélange, la chaleur de formation est donnée par la relation

$$Q = 6640x - 17730x^2 + 29530x^3 - 30280x^4 + 11855x^5,$$

qui présente un maximum pour

$$x = 0,45$$

et alors

$$Q = 1065^{\text{cal}}.$$

Conclusions. — Nous voyons donc que pour les deux mélanges étudiés jusqu'ici : ammoniac et eau, monoéthylamine et eau, le maximum de chaleur de formation correspond à la composition de l'hydrate formé si l'on rapporte les chaleurs de formation à un nombre constant de molécules initiales.

Nous nous proposons de continuer l'étude d'autres mélanges pour voir si cette règle est générale.

TABLEAU I.

Tempé- ratures.	Nombre des déterminations.	Teneurs moléculaires moyennes.	Moyenne des chaleurs de dilu- tion rapportées à une molécule d'amine.
0			^{cal}
10,1...	7 de 0,44 à 0,49	0,463	4578
8,9...	4 de 0,58 à 0,65	0,6185	5279
9,3...	3 de 0,933 à 0,944	0,9387	6520

TABLEAU II.

Tempé- ratures.	Nombre des déter- minations.	Teneurs moléculaires moyennes.	Différence entre les chaleurs de mélange calculées et expérimentales.
^o 16,39.....	1	0,42	317 ^{cal}
17,35.....	2	0,44	180
16,65.....	1	0,53	412
17,1.....	2	0,775	248
17,8.....	5	0,735	195

TABLEAU III.

Pourcentage d'amine en molécules.	Chaleur de dilution pour une molécule d'amine.
^{mol} 0,0203.....	416 ^{cal}
0,0239.....	496
0,0465.....	656
0,0619.....	760
0,1278.....	1600
0,1687.....	2218
0,1839.....	2518
0,1935.....	2725
0,2364.....	3053
0,2516.....	3405
0,2848.....	3259
0,3084.....	3363
0,3481.....	3656
0,4235.....	3990
0,4385.....	4258
0,4413.....	4329
0,4441.....	4447
0,4518.....	4349
0,4535.....	3981
0,4572.....	4184
0,4596.....	4229
0,4722.....	4164
0,4737.....	4360
0,4861.....	4173
0,50003.....	4732
0,5086.....	4682
0,5217.....	4840

TABLEAU III (suite).

Pourcentage d'amine en molécules. mol	Chaleur de dilution pour une molécule d'amine. cal
0,5283.....	4462
0,5348.....	4740
0,5489.....	4867
0,5794.....	4804
0,6120.....	4953
0,6313.....	5105
0,6376.....	5271
0,6513.....	5115
0,6957.....	5389
0,7597.....	5542
0,7919.....	5780
0,8475.....	6035
0,9133.....	6341
0,933.....	6377
0,9337.....	6221
0,9381.....	6420
0,9391.....	6431
0,9392.....	6506
0,944.....	6356
0,945.....	6222

TABLEAU IV.

Teneurs moléculaires en amine rapportées à une molécule totale.	Chaleur	
	de dilution rapportée à une molécule d'amine.	de formation rapportée à une molécule d'amine.
0.....	0	6640
0,1.....	1510	5130
0,2.....	2590	4050
0,3.....	3380	3260
0,4.....	4000	2640
0,5.....	4530	2110
0,6.....	5010	1630
0,7.....	5490	1150
0,8.....	5940	700
0,9.....	6340	300
1.....	6640 (1)	0

(1) Les chaleurs de dilution de la monoéthylamine déterminées

TABLEAU V.

Teneurs moléculaires en amine pour une molécule totale.	Densités à 17°,5 des mélanges d'amine et d'eau rapportées à l'eau à 4°.
0,0.....	0,9988
0,0175.....	0,9890
0,0556.....	0,9682
0,1063.....	0,9510
0,1269.....	0,9432
0,1334.....	0,9394
0,2269.....	0,8977
0,2650.....	0,8849
0,3029.....	0,8694
0,4484.....	0,8184
0,5975.....	0,7642
0,6450.....	0,7530
0,6458.....	0,7523
0,8673.....	0,7027
0,9546.....	0,6880
0,9595.....	0,6871
1,0000.....	0,6800 (1)

antérieurement sont les suivantes :

6250 à 8° (ISAMBERT, *C. R. Acad. Sc.*, t. CV, p. 1173-1887),
6330 à 19° (BERTHELOT, *Thermochimie*, t. II, 1897, p. 638).

Si nous faisons subir à ce dernier résultat la correction de température employée précédemment, on obtient, à 17°, 6370^{cal} correspondant, dans notre Tableau, à la teneur 0,91, soit en poids 96 pour 100 d'amine.

(1) Ce dernier résultat a été obtenu par extrapolation. PERKIN (*J. Chem. Soc.*, t. LV, p. 691) donne pour densité de l'amine pure 0,7013 à 4°; 0,6892 à 15°, d'où l'on calcule, à 17°,5, 0,6865 correspondant, dans le Tableau précédent, à une teneur moléculaire de 0,96, soit à un mélange contenant 98,4 pour 100 d'amine.

SUR L'EMPLOI DES MÉTAUX-AMMONIUMS EN CHIMIE ORGANIQUE ;

PAR M. E. CHABLAY.

ACTION DES MÉTAUX-AMMONIUMS SUR LES DÉRIVÉS HALO-
GÉNÉS DES CARBURES FORMÉNIQUES. APPLICATION AU
DOSAGE DES HALOGÈNES DANS LES COMPOSÉS ORGANIQUES.

Les composés organiques renfermant un ou plusieurs atomes d'un élément halogène : chlore, brome, iode agissent d'une façon particulièrement énergique sur les métaux-ammoniums dissous dans l'ammoniac liquide. La grande quantité de chaleur dégagée dans la réaction provoque une vaporisation brusque de l'ammoniac et oblige, en conséquence, à refroidir énergiquement l'appareil vers -50° ou -60° .

J'étudierai dans la première Partie de ce travail :

1^o L'action du sodammonium sur les dérivés halogénés monosubstitués des carbures forméniques ;

2^o L'action du sodammonium sur les dérivés bisubstitués de ces mêmes carbures.

L'action des dérivés halogénés polysubstitués, dans lesquels le nombre des substitutions est supérieur à deux, étant plus complexe, je me bornerai à citer quelques exemples destinés à mettre en relief une réaction générale commune à la plupart de ces dérivés.

CHAPITRE I.

Dérivés halogénés monosubstitués.

SODAMMONIUM ET CHLORURE DE MÉTHYLE.

Le chlorure de méthyle employé a été préparé, par la méthode classique de Dumas et Péligot, en chauffant dou-

cement 1 partie en poids d'alcool méthylique, 3 parties d'acide sulfurique concentré et 2 parties de chlorure de sodium. Le gaz, lavé à l'eau alcaline et desséché par $\text{SO}^4 \text{H}^2$ concentré, était recueilli sur le mercure et conservé dans des flacons de 250^{cm^3} , suivant le procédé indiqué par Berthelot. J'ai vérifié la pureté du gaz ainsi préparé par un dosage de chlore effectué par une méthode que j'indiquerai dans la suite de ce travail.

CH^3Cl employé : $243^{\text{cm}^3},5$ (à 0° et 760^{mm}) valant $10,862$ millimolécules ⁽¹⁾.

	Trouvé.	Calculé pour CH^3Cl .
Cl en milliatomes.....	10,845	10,862
Cl pour 100.....	70,13	70,23

Pour étudier l'action du chlorure de méthyle sur le sodammonium, je me suis servi d'un tube de verre assez épais A, de 2^{cm} de diamètre environ sur une dizaine de centimètres de longueur, dans lequel s'effectue la réaction (*fig. 1*).

Ce tube porte deux tubulures verticales; l'une C destinée à l'arrivée de l'ammoniac et du chlorure de méthyle, l'autre B est reliée à l'appareil destiné à recueillir les gaz ⁽²⁾. L'introduction du chlorure de méthyle se fait au moyen d'un gazomètre en verre reposant sur la cuve à mercure; il est constitué par une éprouvette de 250^{cm^3} , dont la graduation permet de faire une lecture avec une approximation de 1^{cm^3} . La partie supérieure du gazomètre se termine par un tube en forme d'Y muni dans sa partie verticale d'un robinet R. L'une des branches M de ce tube est mise en communication, par l'intermédiaire d'un tube de plomb, avec le réservoir d'ammoniac; l'autre branche N est reliée au tube A contenant un poids déterminé de

⁽¹⁾ Le volume adopté pour la molécule gazeuse est de $22^1,412$, nombre déduit de nouvelles déterminations du poids du litre d'air et de la constante 28,95.

⁽²⁾ Voir E. CHABLAY, *Thèse de Doctorat*, 1913, p. 13.

sodium bien brillant, sur lequel on liquéfie de 25^{cm^3} à 30^{cm^3} d'ammoniac. Le chlorure de méthyle est ensuite introduit dans le gazomètre en quantité exactement connue. Pour envoyer le gaz dans la solution de sodammonium, on arrête le courant d'ammoniac et l'on refroidit

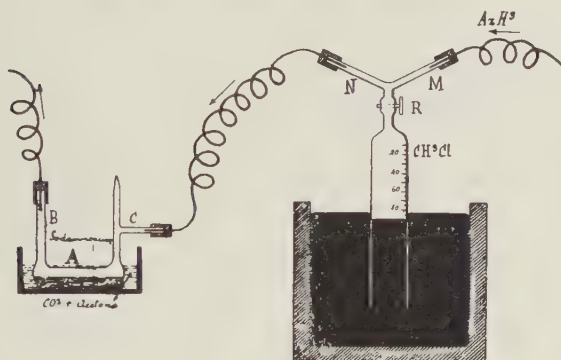


Fig. 1.

énergiquement A de façon à produire un vide partiel dans tout l'appareil. Le volume gazeux dans l'éprouvette étant constamment maintenu sous la pression atmosphérique, il suffit d'ouvrir convenablement le robinet R pour qu'il se produise une aspiration du chlorure de méthyle qui va ainsi réagir sur le sodammonium. La réaction est immédiate et un gaz insoluble dans l'eau acidulée se dégage; la solution, qui était au début d'un bleu très intense, à reflets cuivrés, devient bleu indigo, puis bleu pâle et finit par se décolorer complètement. Une fois l'ammoniac évaporé, il reste dans le tube une matière blanche, pulvérulente, constituée par du chlorure de sodium pur; en effet, le dosage du chlore à l'état de AgCl et celui du sodium à l'état de SO^4Na^2 a donné les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour Na Cl.
Cl pour 100	60,56	60,59
Na,	39,38	39,41

Le gaz recueilli brûle avec une flamme peu éclairante; son analyse eudiométrique montre que c'est du méthane pur.

Gaz pris	cm ³ 3,37
Oxygène mis	8,65
Volume total	12,02
Volume après l'explosion	5,26
Volume après KOH	1,91
Volume après pyrogallate	0,00

	Trouvé.	Calculé pour CH ⁴ .
CO ²	3,25	3,37
O ² consommé	6,74	6,74
Hydrogène	6,78	6,74
Vapeur de carbone	1,675	1,685
Rapport $\frac{H}{C}$	4,05	4,00

Les résultats obtenus au cours de deux expériences se trouvent résumés quantitativement dans le Tableau suivant :

	Trouvé en milliatomes et millimolécules.	
	I.	II.
Na mis	18,624	12,308
CH ³ Cl mis	18,412	12,154
Cl fixé	18,394	11,25
CH ⁴ recueilli	9,201	6,084
Augmentation de poids	0 ⁵ ,658	0 ⁵ ,426

L'augmentation de poids a été déterminée en pesant le produit solide contenu dans le tube à réaction, préalablement chauffé à 100° dans le vide, pour éliminer tout l'ammoniac. L'analyse ayant montré qu'on se trouvait en présence de NaCl pur, le poids P de substance doit se composer du poids p de sodium mis en expérience, augmenté du poids x de chlore fixé,

$$P = p + x \quad \text{d'où} \quad x = P - p;$$

ce poids x de chlore doit correspondre au dosage direct de cet élément. Dans l'une des expériences ci-dessus, on a trouvé $x = 0^{\text{e}},658$ valant 18,561 milliatomes et le dosage du chlore à l'état de AgCl a donné 18,394 milliatomes, nombre concordant d'une façon satisfaisante avec celui donné par l'augmentation de poids du sodium.

Déterminer l'augmentation de poids de l'appareil constitue, comme on le verra dans la suite, un précieux moyen de contrôle dans le dosage de l'amidure de sodium.

Les nombres donnés dans le Tableau ci-dessus, exprimant des milliatomes et des millimolécules, permettent de déterminer les rapports suivants :

		Trouvé.	
		I.	II.
$\frac{\text{Na}}{\text{CH}^3\text{Cl}}$		1,01	1,01
$\frac{\text{CH}^3\text{Cl}}{\text{CH}^4}$	2		1,96
$\frac{\text{Na}}{\text{NaCl}}$		1,01	1,02

On voit que, pour 1^{at} de sodium, 1^{mol} de chlorure de méthyle entre en réaction et que tout le chlore du chlorure de méthyle passe à l'état de chlorure de sodium. Par contre, on ne recueille en méthane que la moitié du volume de CH^3Cl employé.

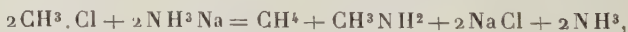
Ayant remarqué au cours de diverses expériences une odeur très marquée de méthylamine, je me suis demandé si l'autre moitié de l'éther méthylique manquant ne s'était pas transformé en amine. Dans ce cas, la méthylamine, volatilisée en même temps que l'ammoniac, devait être recherchée dans l'eau acidulée ayant absorbé ce gaz.

Afin de pouvoir recueillir une quantité appréciable d'amine, l'opération a été faite dans un ballon dans lequel on avait filé 12^g de sodium environ, sur lesquels on a versé de 150^{cm³} à 200^{cm³} d'ammoniac liquide pur. La

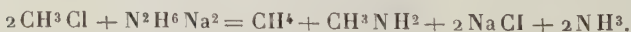
solution bleue a été décolorée par un courant de CH^3Cl et les produits de la réaction recueillis dans de l'acide chlorhydrique étendu; celui-ci a été ensuite évaporé à sec au bain-marie. Le résidu solide a été épuisé par l'alcool absolu bouillant qui dissout facilement les chlorhydrates d'amines et faiblement d'ammonium. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool absolu, j'ai recueilli quelques grammes de chlorhydrate de monométhylamine; le dosage du chlore indiquait la présence de traces de chlorure d'ammonium. Pour caractériser plus nettement la monométhylamine, le chlorhydrate a été décomposé par KOH , et l'amine mise en liberté reçue dans une solution alcoolique d'oxalate d'éthyle; il s'est formé de magnifiques cristaux de diméthylexamide fondant à 228° .

On peut donc affirmer que le chlorure de méthyle non transformé en méthane passe à l'état de monométhylamine, au moins en grande partie; la présence de bases secondaires et tertiaires n'a pu être mise en évidence d'une façon absolument certaine.

La réaction suivante rendra compte de l'action du sodammonium sur le chlorure de méthyle :



ou, si l'on veut écrire la molécule de sodammonium, |



Mécanisme de la réaction. — Avant d'étudier le mécanisme de cette réaction, je tiens à rappeler que M. Paul Lebeau, professeur à l'École supérieure de Pharmacie, a étudié cette question vers la même époque que moi. Il a exposé les résultats de ses recherches dans plusieurs publications ⁽¹⁾. L'action du sodammonium sur le chlo-

(¹) Paul LEBEAU, *Bull. Soc. ch.*, t. XXXIII, 1905, p. 1089; *Bull. de l'Ac. roy. de Belgique* (Classe des Sciences), 1908, p. 300-304.

rure de méthyle, régénérant le méthane, c'est-à-dire le carbure saturé correspondant, n'était pas la réaction attendue au début de cette étude. Le sodammonium, étant une combinaison facilement dissociable en ammoniac et sodium, on pouvait s'attendre à ce que le métal alcalin entrât seul en réaction, comme dans les expériences de Würtz, en donnant avec un halogéné alcoolique, le carbure saturé possédant un nombre double d'atomes de carbone. La réaction hydrogénante observée oblige donc à faire intervenir le rôle de la molécule de sodammonium $N^2 H^6 Na^2$, agissant à la fois par son sodium et son hydrogène.

Ayant constaté la présence d'amidure de sodium dans les réactions fournies par le sodammonium avec les homologues supérieurs du chlorure de méthyle, j'ai pensé que la réaction hydrogénante devait être attribuée à la transformation du métal ammonium en amidure et hydrogène



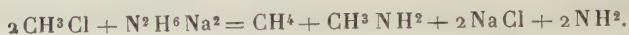
Cette transformation, qui se produit avec une extrême lenteur quand on abandonne le sodammonium à lui-même, peut au contraire se produire instantanément, au cours de certaines réactions fournies par les ammoniums alcalins. On pourrait représenter l'hydrogénation du chlorure de méthyle par l'équation suivante



L'absence d'amidure dans les produits de la réaction et le rapport $\frac{Na}{CH^3 Cl} = 1$, trouvé expérimentalement, obligent à faire intervenir une nouvelle molécule de $CH^3 Cl$ dont le rôle serait de faire disparaître l'amidure de sodium en donnant par exemple la monométhylamine



L'ensemble des réactions (A) et (B) donnant la réaction finale indiquée précédemment



Dans le but de justifier l'hypothèse relative à la formation de monométhylamine, il était indispensable de rechercher si l'amidure de sodium pouvait réagir sur le chlorure de méthyle en présence d'ammoniac liquide. Cette vérification a été faite, en versant du chlorure de méthyle liquide sur de l'amidure de sodium finement pulvérisé, en suspension dans NH^3 liquide. L'amidure disparaît et fait place à une poudre blanche constituée par du chlorure de sodium; les produits gazeux recueillis dans l'eau chlorhydrique passent à l'état de chlorure d'ammonium et de chlorhydrate de monométhylamine.

La séparation de ces chlorhydrates effectuée comme il a été dit précédemment, ne laisse aucun doute sur la présence de monométhylamine. Il est donc prouvé que le chlorure de méthyle peut réagir sur NH^2Na , dans les conditions expérimentales réalisées, d'après l'équation



On est donc en droit d'admettre que l'hydrogénation du chlorure de méthyle est due à la transformation du sodammonium en amidure, ce dernier corps disparaissant immédiatement pour fournir la monométhylamine. Ceci n'est toutefois qu'une hypothèse, tout à fait justifiée, il est vrai; mais tant que l'on n'a pas constaté matériellement la présence d'amidure, on ne saurait être absolument affirmatif. Le mécanisme suivant expliquerait en effet tout aussi bien les résultats obtenus ;

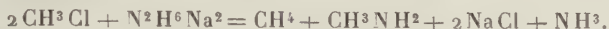


L'hydrogène naissant ainsi formé réduirait une nouvelle molécule de chlorure de méthyle en présence de

sodammonium



L'ensemble des réactions (1) et (2) donnant la réaction totale



Ces deux hypothèses sont parfaitement admissibles pour expliquer l'action de CH^3Cl sur le sodammonium. Nous verrons dans la suite qu'au cours de ces réactions, il se forme bien de l'amidure de sodium, et que, dans certains cas, la formation d'amines peut être complètement évitée. C'est donc la première hypothèse que l'on doit admettre, c'est-à-dire la transformation du sodammonium en amidure, aussi bien pour le chlorure de méthyle que pour ses homologues supérieurs.

IODURE DE MÉTHYLE ET SODAMMONIUM.

Action de l'ammoniac liquide. — On sait que, si l'on fait passer un courant de gaz ammoniac dans de l'iodure de méthyle, le liquide ne tarde pas à se troubler et il se dépose des cristaux qui sont un mélange d'iodure d'ammonium et d'iodhydrates d'amines primaires, secondaires et tertiaires. On arrive même comme terme ultime à l'iodure de tétraméthylammonium; mais cette dernière réaction exige un certain temps.

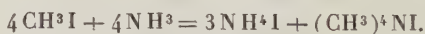
Il n'en est plus de même avec NIH^3 liquide, qui fournit, même à -80° , une réaction immédiate et particulièrement énergique. Dans un tube semblable à celui que j'ai décrit dans l'expérience précédente, on avait placé un poids connu d'iodure de méthyle renfermé dans une petite ampoule de verre; l'appareil étant plein de gaz ammoniac et disposé comme il a été dit. L'ampoule étant brisée, le liquide se répand dans le tube et se trouble à

peine sous l'action du gaz ammoniac. Mais si l'on refroidit l'appareil de manière à liquéfier 2^{cm³} ou 3^{cm³} de NH³, il y a immédiatement formation d'un abondant précipité blanc cristallin; la réaction est tellement énergique qu'il se produit un crépitement particulier accompagné de projections du corps solide sur les parois du tube. En même temps, le manomètre fixé à l'appareil accuse une augmentation de pression considérable; aussi, dès que la réaction commence, on doit refroidir très énergiquement à — 80° et arrêter l'arrivée du gaz ammoniac.

Le solide blanc qui prend naissance est un mélange d'iodure d'ammonium et d'iodure de tétraméthylammonium. Ce dernier corps, peu soluble dans l'ammoniac liquide, peut être facilement séparé du premier qui est très soluble. L'iodure quaternaire ainsi obtenu a donné pour le dosage de l'iode les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour (CH ³) ⁴ Ni.
Iode pour 100.....	63,3	63,2

La réaction se passe presque quantitativement d'après l'équation



On ne trouve mélangées, à l'iodure d'ammonium provenant des lavages, que des traces d'iodhydrate de triméthylamine. Je n'insisterai pas sur le mécanisme de cette réaction qui est celui indiqué dans la réaction classique d'Hoffmann, avec cette différence que l'ammoniac liquide déplace totalement les amines primaires et secondaires de leurs iodhydrates.

Action du sodammonium sur CH³I. — Cette action de l'ammoniac liquide sur CH³I oblige donc à opérer

dans des conditions particulières quand on veut faire réagir cet iodure sur $\text{N}^2\text{H}^6\text{Na}^2$.

Ignorant au début la réaction que je viens de signaler, je m'étais proposé de faire réagir le sodammonium sur un poids connu de CH^3I dissous dans l'ammoniac; mais au lieu d'obtenir du méthane, j'ai recueilli de l'hydrogène provenant de la réaction



On peut éviter complètement l'action de l'ammoniac liquide en faisant tomber goutte à goutte l'iodure de méthyle dans une solution de sodammonium; ce dernier réagit sur l'iodure plus vite que l'ammoniac et, dans ces conditions, il se dégage du méthane pur.

L'appareil dans lequel s'effectue la réaction est semblable à celui qui a servi pour le chlorure de méthyle. Il

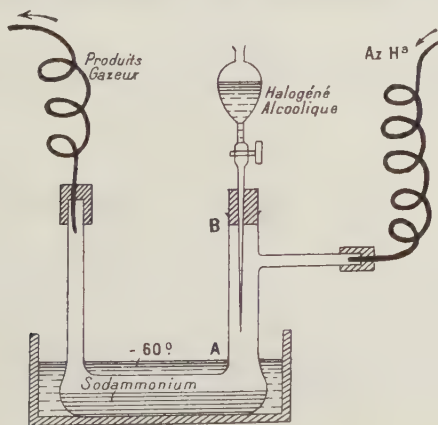


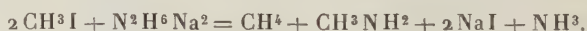
Fig. 2.

n'en diffère que par le diamètre de la tubulure AB qui est de 15^{mm} environ (*fig. 2*).

Cette tubulure sert à l'introduction du sodium et de l'halogéné alcoolique; elle est fermée pendant l'expérience

par un bon bouchon de caoutchouc toujours conservé à l'abri de l'humidité dans un dessiccateur à anhydride phosphorique. Ce bouchon laisse passer un tube à brome dont la partie effilée est capillaire sur presque toute sa longueur, ce qui permet de régler à volonté la vitesse de chute du liquide dans la solution de sodammonium; on peut, de cette façon, produire la décoloration au moyen d'une seule goutte, comme dans un virage d'analyse volumétrique. Pour faire une expérience, on introduit dans l'appareil un poids connu de sodium; la quantité d'halogéné alcoolique nécessaire pour produire la décoloration est déterminée par un dosage d'halogène dans les produits de la réaction. J'ai vérifié, en effet, par un grand nombre d'expériences, que le sodammonium prend tout l'halogène d'un composé organique pour le transformer en chlorure, bromure ou iodure de sodium.

Voici les résultats obtenus; ils sont calculés pour la réaction



	Trouvé.		Calculé.	
	I.	II.	I.	II.
Na mis.....	23,405	20,214	23,405	20,214
CH ³ I mis.....	23,602	20,186	23,405	20,214
CH ⁴ dégagé.....	11,729	10,082	11,702	20,107
NaI trouvé.....	23,602	20,186	23,405	20,214
Augmentation de poids.....	2 ⁸ ,980	2 ⁸ ,570	2 ⁸ ,971	2 ⁸ ,566

Si l'on fait les rapports comme dans le cas du chlorure de méthyle, on trouve :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
$\frac{\text{Na}}{\text{CH}^3\text{I}}$	0,98	1,001	1,00
$\frac{\text{CH}^3\text{I}}{\text{CH}^4}$	2,01	2,002	2,00
$\frac{\text{Na}}{\text{NaI}}$	0,98	1,001	1,00

La réaction de l'iodure de méthyle sur le sodammonium est donc tout à fait comparable à celle du chlorure de méthyle; l'amidure de sodium disparaît totalement dans la réaction secondaire :



L'action hydrogénante des métaux-ammoniums se produit également, comme il fallait s'y attendre, avec les dérivés halogénés monosubstitués des carbures homologues supérieurs du méthane. Mais la réaction secondaire fournie par NH^2Na ne se borne pas à la formation d'une amine primaire.

Ayant constaté la présence de carbures éthyléniques parmi les carbures saturés obtenus, je me suis demandé si leur formation n'était pas due à l'action de l'amidure de sodium sur les dérivés halogénés employés. Comme introduction à l'étude des réactions qui vont suivre, il est donc nécessaire d'étudier d'abord l'action de l'amidure de sodium sur les chlorures et les iodures alcooliques.

ACTION DE L'AMIDURE DE SODIUM SUR LES HALOGÉNÉS ALCOOLIQUES EN PRÉSENCE D'AMMONIAC LIQUIDE.

Depuis quelques années, l'amidure de sodium a fait l'objet d'un certain nombre de travaux de Chimie organique parmi lesquels je citerai ceux de MM. Titherley ⁽¹⁾, Franklin et Krauss ⁽²⁾, Franklin et Stafford ⁽³⁾, Alexeïeff ⁽⁴⁾, Brühl ⁽⁵⁾.

(¹) TITHERLEY, *J. chem. Soc.*, t. LXIV, 1894, p. 504; t. LXXI, 1897, p. 560; t. LXXIX, 1901, p. 391; t. LXXXI, 1902, p. 1520.

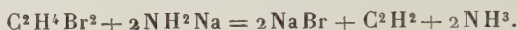
(²) FRANKLIN et KRAUSS, *Am. chem. Journ.*, t. XXIII, 1900, p. 277.

(³) FRANKLIN et STAFFORD, *Am. chem. Journ.*, t. XXVIII, 1902, p. 83.

(⁴) ALEXEIEFF, *Journ. Soc. phys. chim. r.*, t. XXXIV, 1902, p. 520.

(⁵) BRÜHL, *D. ch. G.*, t. XXXVI, p. 1306.

M. Haller ⁽¹⁾ en particulier, soit seul, soit en collaboration avec M. Bauer, en a fait un fréquent usage dans ces derniers temps. Ces savants ont montré que l'amidure de sodium pouvait jouer le même rôle que la potasse alcoolique dans certaines réactions. MM. Meunier et Desparmet ⁽²⁾ ont montré également l'analogie des réactions fournies par KOH alcoolique et NH^2Na en faisant réagir ce dernier composé sur le bromure d'éthylène



Enfin M. Paul Lebeau ⁽³⁾, dans le but d'expliquer la formation des amines primaires qui prennent naissance dans l'action des métaux-ammoniums sur les dérivés halogénés mono-substitués des carbures forméniques, a fait réagir l'iodure d'éthyle sur NH^2Na en présence de NH^3 liquide. Cette réaction lui fournit en effet l'éthylamine



J'ai constaté que, dans ces conditions, il y a également formation de carbures éthyléniques.

Iodure de méthyle et amidure de sodium. — Si l'on fait tomber par petites portions de l'iodure de méthyle sur NH^2Na en partie dissous dans l'ammoniac, il se produit une vive réaction. L'amidure, peu soluble dans NH^3 liquide, disparaît peu à peu par la suite de sa transformation en iodure de sodium, très soluble; on a finalement une solution claire d'iodure alcalin. L'opération se

⁽¹⁾ HALLER, *C. R. Acad. Sc.*, t. 138, 1904, p. 1139. — HALLER et BAUER, *C. R. Acad. Sc.*, t. 150, 1910, p. 582 et 661; *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. XVI.

⁽²⁾ MEUNIER et DESPARMET, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. I, 1907, p. 342.

⁽³⁾ Paul LEBEAU, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXXIII, p. 1093.

fait dans le tube décrit à propos de l'action de $\text{N}^2\text{H}^6\text{Na}^2$ sur CH^3I , ce tube étant relié à l'appareil destiné à recueillir les gaz. Les gaz formés dans cette réaction sont entièrement absorbés par SO^4H^2 ou HCl étendus. Une opération faite sur une vingtaine de grammes d'amidure m'a permis de recueillir une quantité appréciable de chlorhydrate de méthylamine que j'ai identifié comme précédemment. La formule suivante traduit la réaction



Iodure d'éthyle. — En opérant de même avec $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$, on obtient également une vive réaction, mais toutefois un peu moins énergique qu'avec CH^3I ; en même temps il se dégage un gaz présentant toutes les propriétés de l'éthylène. Il est en effet absorbé immédiatement par le brome, et l'analyse eudiométrique lui assigne la formule C^2H^4 . Les proportions dans lesquelles il se forme sont les suivantes :

	I.	II.
$\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$ employé (millimol.)..	28,412	28,468
C^2H^4 recueilli » ..	1,729 ($38\text{cm}^3, 6$)	1,346 ($38\text{cm}^3, 6$)

Rendement en éthylène : 5,4 pour 100 de l'iodure employé en moyenne.

Iodure de propyle normal. — Fournit une réaction un peu moins vive que $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$; elle est néanmoins immédiate et il se produit un dégagement régulier de propylène :

$\text{C}^3\text{H}^7\text{I}$ employé (millimol.).....	14,921
C^3H^6 recueilli » 	5,519 ($123\text{cm}^3, 2$)

Rendement en propylène : 37 pour 100 de l'iodure employé.

Chlorure de propyle normal. — Les chlorures fournissent toujours une réaction moins énergique que les iodures

correspondants, mais le rendement en carbure est supérieur :

C^3H^7Cl employé (millimol.).....	13,725
C^3H^6 recueilli » 	9,565 (213 ^{cm³} , 3)

Rendement en propylène : 69,6 pour 100 du chlorure employé.

Iodure et chlorure d'isobutyle. — L'iodure fournit l'isobutylène dans les proportions suivantes :

C^4H^9I employé (millimol.).....	11,249
C^4H^8 recueilli » 	7,022 (156 ^{cm³} , 6)

Rendement en isobutylène : 62,4 pour 100 de l'iodure employé.

Le chlorure d'isobutyle donne encore une proportion plus grande d'isobutylène :

C^4H^9Cl employé (millimol.).....	6,710
C^4H^8 recueilli » 	5,609 (125 ^{cm³} , 2)

Rendement en isobutylène : 83,6 pour 100 du chlorure employé.

Chlorure d'isoamyle. — L'isoamylène étant un liquide très volatil ($E = 35^{\circ}$) n'a pu être récolté avec la précision obtenue pour les carbures gazeux; il s'obtient néanmoins en quantité suffisante pour le caractériser. Ce liquide est presque totalement entraîné par l'ammoniac; il se rassemble dans l'appareil à recueillir les gaz en un liquide surnageant l'eau acidulée. Il bout à 35° , décolore énergiquement l'eau bromée, en donnant du bromure d'amyène qui tombe au fond du vase où s'est faite la réaction. Par contre, l'isoamylamine bouillant à 94° - 95° reste en grande partie dans le ballon, mélangée à l'iodure de sodium; elle a été identifiée en la transformant en diisoamyloxamide fusible à 139° .

Iodure d'hexyle ⁽¹⁾. — Ce composé fournit un hexylène qui se recueille dans les mêmes conditions que l'iso-amylène. Il constitue un liquide incolore, d'odeur caractéristique et bouillant à 68°-69°.

Analyse. — Trouvé pour 100 : C = 85,51 ; H = 14,46. Calculé pour C^6H^{12} : C = 85,62 ; H = 14,38.

A côté de l'hexylène on trouve une huile qui se décompose à la distillation et dans laquelle je n'ai pu caractériser la moindre trace d'amine.

Iodure d'octyle. — Ce dérivé était l'iodure secondaire de formule : $CH^3.CHI.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^3$; il a fourni un octylène bouillant à 122°-123° qui doit être, par conséquent, l'octylène normal $CH^2 = CH - (CH^2)^5.CH^3$. On obtient en même temps, comme dans le cas de l'iodure d'hexyle, une huile se décomposant à la distillation et ne contenant pas d'octylamine.

Analyse. — Trouvé pour 100 : C = 85,57 ; H = 14,41. Calculé pour C^8H^{16} : C = 85,62 ; H = 14,38.

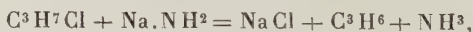
Si l'on considère les halogénés alcooliques dérivés des quatre premiers carbures, la mesure des volumes gazeux permet de se rendre compte de la proportion de carbures C^nH^{2n} formée. Si l'on admet que l'halogéné alcoolique, non transformé en carbure éthylénique, passe à l'état d'amine, on trouve les résultats suivants :

(1) L'iodure d'hexyle employé était l'iodure de β -hexyle dérivé de la mannite : $CH^3.CH^2.CH^2.CHI.CH^2.CH^3$. L'hexylène obtenu doit être par conséquent le β -hexylène. $CH^3.CI^2.CH^2.CH = CH.CH^3$ déjà obtenu par l'action de KOH alcoolique à 100° sur l'iodure d'hexyle de la mannite et décrit comme un liquide bouillant à 68°-70°.

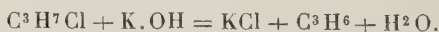
	Rendement pour 100	
	en carbure	
	éthylénique.	en amine.
CH^3I	0,00	100
$\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$	5,4	94,6
$\text{C}^3\text{H}^7\text{I}$	37	63
$\text{C}^3\text{H}^7\text{Cl}$	69,6	30,4
$\text{C}^4\text{H}^9\text{I}$	62,4	37,6
$\text{C}^4\text{H}^9\text{Cl}$	83,6	16,4

Ce Tableau montre que, pour les iodures alcooliques, la proportion de carbure éthylénique va en augmentant lorsque le poids moléculaire augmente, tandis que la quantité d'amine va en diminuant : il en est de même pour les chlorures. De plus, si l'on considère les dérivés halogénés d'un même carbure, on voit que la proportion de carbure éthylénique formée est supérieure quand il s'agit d'un dérivé chloré.

A côté des amines primaires, l'amidure de sodium réagissant sur les halogénés alcooliques fournit donc les carbures éthyléniques correspondants ; autrement dit, chaque molécule d'amidure enlève une molécule d'hydracide, de la même manière que KOH alcoolique dans la préparation des carbures éthyléniques. La formation du propylène, par exemple, se traduirait par l'équation



analogue à la réaction classique



On conçoit dès lors pourquoi la réaction de CH^3Cl ou de CH^3I présente un caractère spécial de simplicité ; l'enlèvement d'une molécule d'hydracide ne pouvant se faire sur un seul atome de carbone, on ne peut obtenir de carbure éthylénique dans ces conditions.

La connaissance de ces réactions constitue une indi-

cation précieuse dans l'étude de l'action des métaux-ammoniums sur les chlorures et les iodures alcooliques.

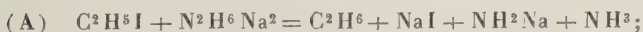
IODURE D'ÉTHYLE ET SODAMMONIUM.

L'iodure d'éthyle séché par son contact avec du sodium à la température ordinaire a été soigneusement rectifié.

L'expérience a été faite dans l'appareil décrit à propos de CH^3I , en faisant tomber goutte à goutte le liquide dans la solution de sodammonium, et en agitant avant chaque introduction nouvelle d'iodure d'éthyle. La réaction est immédiate et il se dégage de l'éthane; mais la décoloration se produit avant qu'on ait ajouté 1^{mol} d'iodure pour 1^{at} de sodium, proportions suivant lesquelles réagissent CH^3Cl et CH^3I . De plus, on trouve de l'amidure de sodium dans les produits de la réaction, et l'éthane formé renferme une certaine quantité d'éthylène.

La présence d'amidure de sodium m'a conduit à penser qu'une partie seulement de ce composé avait disparu dans la réaction secondaire pour donner l'amine et le carbure éthylénique correspondant. Les résultats que j'ai obtenus au cours de diverses expériences m'ont amené à envisager ces réactions sous une forme que je vais exposer immédiatement, en prenant comme exemple l'iodure d'éthyle.

Il y a lieu de considérer la réaction d'hydrogénation qui se produit dans tous les cas, c'est la réaction principale [réaction (A)] :



puis les réactions secondaires dues à l'amidure de sodium [réactions (B)] :



Ces réactions (B) ont lieu toutes deux dans le rapport de 1^{mol} d'iodure pour 1^{mol} d'amidure.

Enfin la réaction secondaire [système (B)] peut être :

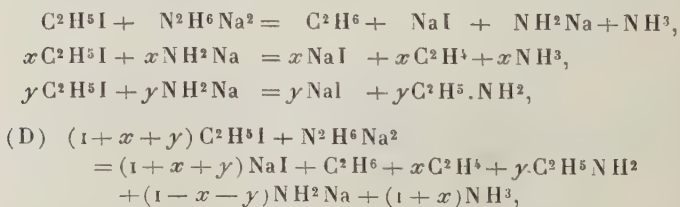
1^o *Totale*. — C'est le cas du premier terme, chlorure ou iodure de méthyle, qui conduit à la réaction (C), somme de (A) et de (B) :



caractérisée par l'absence d'amidure de sodium et de carbure éthylénique.

2^o *Nulle*. — C'est ce que j'ai constaté avec les chlorures alcooliques suivants : chlorure de propyle normal, chlorure d'isobutyle et chlorure d'isoamyle, à condition d'éviter avec soin tout excès d'halogéné alcoolique. On produit uniquement dans ce cas la réaction principale (A) et l'on retrouve à l'état de $NHNa$ la moitié du sodium mis en expérience.

3^o *Partielle*. — C'est le cas de tous les iodures alcooliques homologues supérieurs de CH^3I ; on trouve alors une certaine quantité d'amidure dans les produits de la réaction et celle-ci ne peut plus s'exprimer au moyen de coefficients simples. En appelant x et y les quantités d'amidure fournissant les réactions (B), on aura une relation de la forme



dans laquelle on peut calculer facilement x et y . En effet,

la quantité $(1 + x + y)$ s'obtient par un dosage d'iode; x est connu par la mesure du volume de carbure éthylénique formé et y s'obtient par différence.

La détermination du rapport $\frac{\text{Na}}{\text{C}^2\text{H}^5\text{I}}$ indiquera immédiatement laquelle des trois réactions (A), (C) ou (D) s'est produite. En effet le système (A) exige $\frac{\text{Na}}{\text{C}^2\text{H}^5\text{I}} = 2$; le système (C) exige $\frac{\text{Na}}{\text{C}^2\text{H}^5\text{I}} = 1$ et le système (D) un nombre intermédiaire entre 1 et 2.

Les systèmes (A) et (D) sont ceux que nous rencontrons dans la suite; tous les résultats obtenus seront comparés aux résultats calculés pour les réactions (A) et (C) qui sont les plus simples. Voici les résultats obtenus avec l'iodure d'éthyle :

Na mis en expériences : 0^g,4454 valant 19,325 milliatomes.

		Calculé.	
	Trouvé.	(A).	(C).
$\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$ (millimol.)	13,401	9,663	19,325
C^2H^6 »	9,603	9,663	9,663
C^2H^4 »	0,588	0,00	x
NH^2Na »	5,812	9,663	0,00
$\frac{\text{Na}}{\text{C}^2\text{H}^5\text{I}}$ »	1,44	2,00	1,00

On voit, d'après ces résultats, que la réaction s'est produite suivant le système (D) intermédiaire entre (A) et (C), le rapport $\frac{\text{Na}}{\text{C}^2\text{H}^5\text{I}}$ ayant été trouvé égal à 1,44. Le système d'équations envisagé exige également que le rapport $\frac{\text{Na}}{\text{C}^n\text{H}^{2n+2}}$ soit égal à 2; on a en effet trouvé $\frac{\text{Na}}{\text{C}^2\text{H}^6} = 1,01$. De plus, on doit retrouver à l'état d'amidure de sodium tout le sodium non transformé en iodure; le Tableau ci-dessus montre que cette condition a été réalisée.

Dosage de l'amidure de sodium. — Le dosage de l'amidure de sodium s'effectue de la façon suivante : une fois l'ammoniac évaporé, l'appareil est séparé, au chalumeau, des tubes de plomb auxquels il était relié et le tube à brome remplacé par un bouchon de caoutchouc sec. On fait le vide dans l'appareil chauffé à 100° jusqu'à poids constant, au moyen du dispositif indiqué par la figure 3.

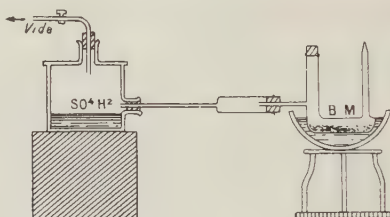


Fig. 3.

Ce résultat obtenu, on est sûr que tout l'ammoniac libre, ou combiné à l'iode ou au chlorure de sodium est éliminé; il en est de même pour ce qui concerne les amines qui sont volatiles dans le vide à cette température. Les pesées successives sont faites en laissant rentrer bulle à bulle, dans l'appareil, de l'air débarrassé de CO_2 et séché soigneusement par son passage à travers SO_4H_2 concentré, et en dernier lieu sur une colonne d'anhydride phosphorique. On ajoute alors au produit une ou deux gouttes de phtaléine et l'on décompose NH_2Na dans le tube même, en y faisant couler, au moyen d'un tube à brome, de l'acide azotique étendue jusqu'à ce que l'on ait obtenu le virage de la phtaléine. La quantité d'amidure est déterminée dans la liqueur par un dosage d'ammoniac, et l'halogène est dosé, soit volumétriquement, soit par pesée à l'état de sel d'argent.

Recherche de l'éthylamine. — En recueillant les produits de la réaction dans HCl étendu, comme il a été dit

à propos du chlorure de méthyle, j'ai pu isoler une certaine quantité de chlorhydrate de monoéthylamine. Cette dernière base, mise en liberté par la soude, a été recueillie dans une solution alcoolique d'oxalate d'éthyle. Par évaporation de l'alcool, il s'est formé de magnifiques cristaux de diéthylloxamide fusible à 178°,5.

Au point de vue des rendements, l'action de l'iodure d'éthyle sur le sodammonium donne les résultats moyens suivants :

Éthane.....	75	pour 100 de l'iodure employé
Éthylène.....	4	»
Éthylamine par différence....	21	»

ACTION DU SODAMMONIUM SUR L'IODURE ET LE CHLORURE DE PROPYLE.

1° *Iodure de propyle normal.* — L'iodure employé soigneusement rectifié possédait le point d'ébullition théorique : $E = 102^{\circ}$.

En ajoutant l'iodure goutte à goutte, comme il a été dit précédemment, on parvient à décolorer rapidement le sodammonium; en même temps il se dégage du propane mélangé à une certaine quantité de propylène. Voici les résultats obtenus au cours d'une expérience qui représente sensiblement la moyenne de différents essais :

Na employé : 0^g,4715 valant 20,889 milliatomes,

	Trouvé.	Calculé.	
		(A).	(C).
C ³ H ⁷ I (millimol.)..	14,478	10,445	20,889
C ³ H ⁸ » ..	10,340 (231 ^{cm³} , 7)	10,445	10,445 (234 ^{cm³})
C ³ H ⁶ » ..	1,080 (24 ^{cm³} , 2)	0,00	<i>x</i>
NH ² Na » ..	6,284	10,445	0,00
Na » ..	1,44	2,00	1,00
<u>C³H⁷I</u>			

La réaction est donc intermédiaire entre (A) et (C) et s'exprimera par le système (D) dans lequel une partie seulement de l'amidure de sodium contribue à donner une

réaction secondaire. Le rapport théorique $\frac{\text{Na}}{\text{C}^3\text{H}^8} = 2$ se trouve aussi vérifié; on a en effet trouvé $\frac{\text{Na}}{\text{C}^3\text{H}^8} = 2,02$. On retrouve également à l'état de NH^2Na tout le sodium non transformé en iodure : $(\text{Na} + \text{NH}^2\text{Na})$ trouvé donne $\text{Na} = 20,762$ milliatomes au lieu de 20,889 milliatomes mis en expérience.

Dosage de l'amidure. — Le dosage d'ammoniac a donné 6,284 millimolécules d'amidure; ce dosage a été contrôlé par l'augmentation de poids de l'appareil. Soit P le poids de matière solide obtenu après avoir fait le vide dans l'appareil; on a

$$P = \text{Na mis} + x + y,$$

x représentant le poids d'iode et y le poids de NH^2 fixés. Dans l'expérience ci-dessus on avait

$$P = 2^6,4252; \quad \text{Na} = 0^6,4715; \quad x = 1^6,8382;$$

d'où

$$y = P - (\text{Na} + x) = 0^6,1055$$

représentant 6,585 millimolécules d'amidure : le dosage de NH^3 a donné 6,284 millimolécules de NH^2Na et aurait exigé $y = 0^6,1005$.

Analyse eudiométrique du gaz débarrassé de propylène.

Gaz pris.....	cm ³ 1,74
O ² mis.....	9,76
Volume total.....	11,50
Volume après explosion.....	6,31
Volume après KOH.....	1,12
Volume après pyrogallate.....	0,00

	Trouvé.	Calculé pour C ³ H ⁸ .
CO ²	5,19	5,22
O ² consommé.....	8,64	8,70
Rapport $\frac{\text{H}}{\text{C}}$	2,65	2,66

Recherche de la propylamine. — Dipropyloxamide
($\text{CONH.C}^3\text{H}^7$)².

La propylamine normale bouillant à 50° est entraînée presque totalement par l'ammoniac; il en reste néanmoins une quantité suffisante dans le ballon pour que sa présence puisse se manifester; on la reconnaît à son odeur caractéristique et aux fumées qu'elle répand à l'air. Les eaux chlorhydriques évaporées à sec ont abandonné la base à l'état de chlorhydrate; celui-ci décomposé par la potasse laisse dégager la propylamine qui a été recueillie dans une dissolution alcoolique d'oxalate d'éthyle. La dipropyloxamide cristallise en magnifiques aiguilles fusibles à 160° .

Au point de vue des rendements, l'action de $\text{C}^3\text{H}^7\text{I}$ sur le sodammonium donne les résultats suivants :

Propane.....	71,4	pour 100 de l'iodure
Propylène.....	7,4	»
Propylamine par différ..	21,2	»

2° *Chlorure de propyle normal.* — Le chlorure employé bouillait à $46^\circ,5$.

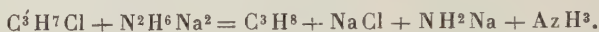
L'action du sodammonium, au point de vue quantitatif, se résume dans le Tableau suivant :

Na mis en expérience : 0^g,4775 valant 20,715 milliatomes.

	Trouvé.	Calculé.	
		(A).	(C).
$\text{C}^3\text{H}^7\text{Cl}$...	10,458	10,357	20,715
C^3H^8	10,282 (230^{cm^3} , 5)	10,357	10,357 (232^{cm^3})
C^3H^6	0,101 (2^{cm^3} , 2)	0,00	x
NH^2Na	10,123	10,357	0,00
Na			
$\frac{\text{C}^3\text{H}^7\text{Cl}}{\text{Na}}$...	1,98	2,00	1,00

Ces résultats montrent que l'action du chlorure de propyle sur le sodammonium se fait uniquement suivant

la réaction hydrogénante principale (A). La réaction secondaire due à l'amidure peut être totalement évitée, à condition d'opérer lentement et d'éviter soigneusement le moindre excès de chlorure de propyle; il faut autant que possible arriver à produire la décoloration au moyen d'une seule goutte. La réaction s'écrit donc



La faible quantité de propylène recueilli provient du léger excès de C^3H^7Cl qu'on doit forcément introduire pour obtenir la décoloration; d'ailleurs, si l'on analyse le gaz dégagé avant décoloration complète, on ne trouve pas trace de propylène.

Le fait que l'on peut séparer nettement la réaction principale de la réaction secondaire conduit à un résultat intéressant. Si, une fois la décoloration obtenue, on continue à introduire du chlorure de propyle, celui-ci agit sur NH^2Na formé pour donner du propylène



On peut donc, dans une même opération, produire, dans une première phase, une hydrogénation qui conduit au carbure saturé et, dans une deuxième phase, une déshydrogénation fournissant le carbure éthylénique correspondant; les deux phases pouvant être nettement séparées au moyen d'un virage colorimétrique.

ACTION DU SODAMMONIUM SUR L'IODURE ET LE CHLORURE D'ISOBUTYLE.

1° *Iodure d'isobutyle*. — Traité par le sodammonium, il réagit comme les éthers précédents en fournissant l'isobutane, l'isobutylène et l'isobutylamine.

Na employé : 0^g,4151 valant 18,008 milliatomes.

	Trouvé.	Calculé.	
		(A).	(B).
C^4H^9I (millimol).	12,707	9,004	18,008
C^4H^{10} » .	8,870 (198 ^{cm³} , 7)	9,004	9,004 (201 ^{cm³})
C^4H^8 » .	1,860 (41 ^{cm³} , 6)	0,000	x
NH^2Na	5,126	9,004	0,00
Na			
C^4H^9I	1,42	2,00	1,00

La réaction est donc intermédiaire entre (A) et (C) et se traduira par le système (D). Si l'on fait la somme des quantités de sodium trouvées à l'état d'iodure et d'ami-
dure en trouve :

Na trouvé : 17,883 milliatomes. Na mis : 18,008.

Combustion eudiométrique du gaz débarrassé d'isobutylène.

Gaz pris.....	^{cm³} 2,07
O ² mis.....	16,71
Volume total.....	18,78
Volume après explosion.....	11,66
Volume après KOH.....	3,50
Volume après pyrogallate.....	0,00

	Trouvé.	Calculé pour C^4H^{10} .
CO ²	8,16	8,28
O ² consommé.....	13,21	13,45
Rapport $\frac{H}{C}$	2,47	2,50

Recherche de l'isobutylamine. — Diisobutyloxamide
(CONH.C⁴H⁹)².

La recherche de l'isobutylamine, effectuée comme précédemment, a fourni la base, qui a été transformée en diisobutyloxamide fondant à 169°.

Au point de vue des rendements, l'action de C^4H^9I

sur le sodammonium donne les résultats suivants :

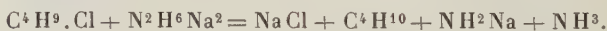
Isobutane.....	69,8	pour 100	de l'iodure
Isobutylène.....	14,6	»	»
Isobutylamine par diff..	15,6	»	»

2° *Chlorure d'isobutyle*. — L'action du sodammonium effectuée comme précédemment a lieu dans les rapports suivants :

Na employé : 0^g,4094 valant 17,761 milliatomes.

	Trouvé.	Calculé.	
		(A).	(C).
C ⁴ H ⁹ .Cl (millimol)..	9,000	8,880	17,761
C ⁴ H ¹⁰ » ..	8,826 (197 ^{cm³} , 8)	8,880 (199 ^{cm³})	8,880
C ⁴ H ⁸ » ..	0,120 (2 ^{cm³} , 7)	0,000	x
NH ² Na » ..	8,546	8,880	0,000
Na			
$\frac{\text{Na}}{\text{C}^4\text{H}^9\text{Cl}}$	1,97	2,00	1,00

La réaction du chlorure d'isobutyle sur le sodammonium est donc identique à celle du chlorure de propyle et s'exprimera, d'après le système A,



Le rapport théorique $\frac{\text{Na}}{\text{C}^4\text{H}^{10}} = 2$ se trouve vérifié par le rapport trouvé $\frac{\text{Na}}{\text{C}^4\text{H}^{10}} = 2,01$. — Au point de vue du rendement, on voit qu'il est théorique, tout le dérivé halogéné se transformant en carbure saturé sans formation d'isobutylamine. En effet, d'après le Tableau ci-dessus, le rapport trouvé : $\frac{\text{C}^4\text{H}^{10}}{\text{C}^4\text{H}^9\text{Cl}} = 0,98$ est aussi voisin que possible du rapport théorique : $\frac{\text{C}^4\text{H}^{10}}{\text{C}^4\text{H}^9\text{Cl}} = 1$.

ACTION DU SODAMMONIUM SUR L'IODURE
ET LE CHLORURE D'ISOAMYLE.

1° *Iodure d'isoamyle*. — Cet iodure purifié par distillation dans le vide passait totalement à la température fixe de 51° sous 25mm.

Il se comporte vis-à-vis du sodammonium, comme ses homologues inférieurs en donnant de l'isopentane contenant un peu d'isoamylène. Ces deux corps étant des liquides volatils à la température ordinaire, la détermination exacte des proportions dans lesquelles il se forment n'est pas possible comme dans le cas des carbures gazeux, en opérant sur de faibles quantités.

Je me bornerai donc à donner les résultats suivants :

Na employé : 0^g,7617 valant 33,045 milliatomes.

	Trouvé.	Calculé.	
		(A).	(B).
C ⁵ H ¹¹ I (millimol).....	22,020	16,522	33,045
NH ² Na » 	10,880	16,522	0,000
Na			
C ⁵ H ¹¹ I.....	1,50	2,00	1,00

Ici encore, l'amidure de sodium n'a réagi que partiellement, ce qui conduit à la réaction (D).

Isopentane (CH³)²=CH—CH².CH³. — L'appareil que j'ai décrit au début (1) pour recueillir les gaz se prête très bien à la récolte des produits volatils. Dans le cas actuel, l'isopentane bouillant à 30° est totalement entraîné par l'ammoniac et vient se rassembler dans l'éprouvette contenant SO⁴H² étendu sous forme d'un liquide surnageant à la surface de l'eau acidulée; on le recueille comme un gaz. Il arrive même, au cours de l'expérience, que la chaleur dégagée par la dissolution de l'ammoniac dans

(1) E. CHABLAY, *Thèse de Doctorat*, 1913, p. 13.

L'eau acidulée soit suffisante pour réduire le pentane en vapeur. Si l'on cherche à recueillir cette vapeur, elle se liquéfie en arrivant dans l'éprouvette graduée remplie d'eau froide. Pour séparer l'isopentane de l'isoamylène qui l'accompagne, on traite le produit par l'eau bromée. L'isopentane séparé du bromure d'amylène est séché sur du sodium et distillé; il bout à 30°-30°,5, point d'ébullition généralement admis.

Recherche de l'isoamylamine. — Diisoamylloxamide
(CONHC⁵H¹¹)².

Pour entraîner le moins possible d'isoamylamine, en même temps que l'ammoniac, le ballon où s'était faite l'expérience a été plongé dans un long vase Dewar et recouvert d'ouate. Dans ces conditions, 150^{cm³} environ d'ammoniac liquide ont mis quatre jours pour s'évaporer, laissant une grande partie de l'isoamylamine dans le ballon. Cette base a été identifiée en la transformant en diisoamylloxamide dont le point de fusion est de 139°. Le dosage d'azote a donné 12,21 pour 100 au lieu de 12,27 qu'aurait exigé la théorie.

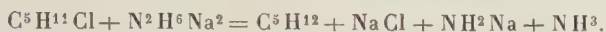
2° *Chlorure d'isoamyle.* — Ce chlorure a été purifié par plusieurs distillations fractionnées; la portion bouillant à 102°, point d'ébullition généralement admis, a été mise en expérience.

L'action du sodammonium se résume dans le Tableau suivant :

Na employé : 0^g,5675 valant 24,620 milliatomes.

	Trouvé.	Calculé.	
		(A).	(C).
C ⁵ H ¹¹ Cl.....	12,446	12,310	24,620
NH ² Na.....	12,121	12,310	0,00
Na			
C ⁵ H ¹¹ Cl.....	1,97	2,00	1,0

On peut donc, avec le chlorure d'isoamyle, arriver à produire uniquement la réaction principale (A) :



L'isopentane obtenu ne contenait que des traces d'isoamylène.

IODURE D'HEXYLE ET SODAMMONIUM.

L'iodure d'hexyle utilisé provenait de l'hydrogénation de la mannite par l'acide iodhydrique ; on sait que dans ces conditions c'est le corps $CH^3-CH^1-CH^2-CHI-CH^2-CH^3$ ou iodure de β -hexyle qu'on obtient. Le produit provenant des usines Kahlbaum distillait à $58^{\circ},5-59^{\circ}$ sous $15^{mm},5$.

Son action sur le sodammonium est comparable à celle des autres iodures alcooliques ; la seule différence réside dans l'énergie de la réaction qui va en s'affaiblissant lorsque la complexité moléculaire augmente.

Na mis en expérience : $0^g,9294$ valant $40,321$ milliatomes.

	Trouvé.	Calculé.	
		(A).	(C).
$C^6H^{13}I$ (millimol).....	26,310	20,160	40,321
NH^2Na	13,898	20,160	0,00
$\frac{Na}{C^6H^{13}I}$	1,53	2,00	1,00

La réaction est donc intermédiaire entre (A) et (C) et s'exprimera par le système (D).

Hexane normal. — Les nombres ci-dessus montrent que le rendement en hexane doit être de 77,2 pour 100 de l'iodure employé. Ce carbure, en partie entraîné par l'ammoniac, a été recueilli avec le dispositif indiqué pour le pentane. Il est souillé d'une certaine quantité de β -hexylène qui lui communique son odeur désagréable ; on l'en débarrasse par l'eau bromée.

Séché sur du sodium et rectifié, il bout à $71^{\circ},5$ sous la pression atmosphérique.

Recherche de l'hexylamine. — J'ai indiqué, à propos de l'action de l'amidure de sodium sur l'iodure d'hexyle, qu'il m'avait été impossible d'isoler l'hexylamine. Je n'ai pas été plus heureux dans l'action du sodammonium; l'huile accompagnant l'hexane ne distille pas sans décomposition et ne réagit point sur l'oxalate d'éthyle. Il est possible que, dans le cas des iodures secondaires, les réactions fournies par NH^2Na soient plus compliquées.

IODURE D'OCTYLE ET SODAMMONIUM.

L'iodure employé était l'iodure secondaire : $\text{CH}^3.\text{CHI}.$
 $(\text{CH}^2)^5.\text{CH}^3$ dont j'ai déjà parlé; ce composé distillait entièrement à $91^{\circ},5$ - 92° sous 14^{mm} .

Son action sur le sodammonium se résume dans le Tableau suivant :

Na mis en expérience : $0^{\text{g}},529$ valant $22,516$ milliatomes.

	Trouvé.	Calculé.	
		(A).	(C).
$\text{C}^8\text{H}^{17}\text{I}$ (millimol).	16,274	11,258	22,516
NH^2Na »	5,998	11,258	0,00
Na			
$\text{C}^8\text{H}^{17}\text{I}$	1,38	2,00	1,00

Ici encore la réaction secondaire due à l'amidure de sodium n'est que partielle et on est conduit au système de réaction (D).

Octane normal. — Le sodammonium réagit sur l'iodure d'octyle secondaire en régénérant l'octane normal dans la proportion de 69,2 pour 100 de l'iodure employé. L'octane, débarrassé d'octylène par l'eau bromée et

rectifié après son passage sur du sodium, bout à 124° sous 764^{mm} .

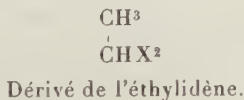
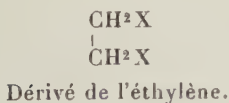
Analyse. — Trouvé : C = 83,98; H = 15,92. Calculé pour C^8H^{18} : C = 84,11; H = 15,89.

Recherche de l'octylamine. — La portion de l'iodure non transformée en octane constitue une huile se décomposant à la distillation, et dans laquelle j'ai recherché en vain la présence de l'octylamine secondaire. Il faut donc admettre, comme dans le cas de l'iodure d'hexyle, une réaction plus compliquée de l'amidure de sodium. Cette étude m'ayant paru peu encourageante, j'ai décidé de l'abandonner au moins momentanément.

CHAPITRE II.

Dérivés halogénés bisubstitués des carbures forméniques.

Il était intéressant de voir si l'action hydrogénante des métaux-ammoniums se poursuivrait avec les dérivés halogénés bi-substitués des carbures forméniques. On sait que ces dérivés ont pour formule générale $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{X}^2$, X représentant un atome d'un élément halogène; ils présentent diverses variétés isomériques suivant la position relative des atomes substituants. J'étudierai les réactions fournies par les corps se rattachant aux groupes représentés par les deux schémas suivants :



PREMIER GROUPE $\text{CH}^2\text{X} - \text{CH}^2\text{X}$.

Les dérivés étudiés appartenant à ce groupe ont leurs deux substitutions faites sur des atomes de carbone

voisins : le type de ces dérivés est le chlorure d'éthylène $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CH}^2\text{Cl}$.

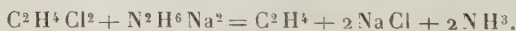
CHLORURE D'ÉTHYLÈNE ET SODAMMONIUM.

Le chlorure d'éthylène employé bouillait à $83^{\circ},5$ sous 764^{mm} ; il réagit très énergiquement sur le sodammonium en produisant le bruissement particulier aux dérivés halogénés. Il se dégage un gaz absorbable par le brome; l'analyse eudiométrique lui assigne la formule C^2H^4 .

Au point de vue quantitatif, la réaction étudiée a fourni les résultats suivants :

Na mis en expérience (milliatomes) ..	35,601
$\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2$ employé (millimolécules)...	17,793
C^2H^4 dégagé	17,775 (ou $398^{\text{cm}^3},3$)
$\frac{\text{Na}}{\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2}$	2,00

On ne constate pas d'amidure de sodium dans les produits de la réaction, et l'augmentation de poids de l'appareil correspond au poids du chlore trouvé à l'état de NaCl . Les nombres ci-dessus montrent que, pour 1^{mol} de chlorure d'éthylène, 2^{at} de sodium entrent en réaction, et que 1^{mol} de ce composé est transformée intégralement en éthylène, conformément à l'équation



Combustion eudiométrique.

Gaz pris.....	$2^{\text{cm}^3},96$
O^2 ajouté.....	$10^{\text{cm}^3},15$
Volume total.....	$13^{\text{cm}^3},11$
Volume après explosion.....	$7,21$
Volume après KOH	$1,31$
Volume après pyrogallate	$0,00$

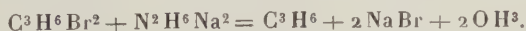
	Trouvé.	Calculé pour C^2H^4 .
CO^2	5,90	5,92
O^2 consommé.....	8,84	8,88
$\frac{H}{C}$	1,99	2,00

La réaction hydrogénante que l'on a constatée avec les dérivés monosubstitués ne se produit donc pas ici; la molécule de sodammonium agit simplement par son métal alcalin. Ce résultat est intéressant si l'on considère l'action compliquée des métaux alcalins agissant brutalement sur les dérivés de l'éthylène. A chaud, le potassium attaque vivement le chlorure $C^2H^4Cl^2$ pour donner de l'éthylène chloré et de l'hydrogène; le bromure d'éthylène se charbonne dans les mêmes conditions. Quant au sodium, il attaque à peine à 200^0 - 300^0 le bromure $C^2H^4Br^2$ en régénérant un peu de gaz oléfiant. Par l'emploi des métaux-ammoniums, on peut donc produire les réactions prévues pour les métaux alcalins, réactions qui ne sont pas possibles dans les conditions ordinaires.

BROMURE DE PROPYLÈNE ET SODAMMONIUM.

Distillé dans le vide, ce bromure bout à 37^0 - $37^0,5$ sur 16mm.

Il se comporte vis-à-vis du sodammonium comme le chlorure d'éthylène, en fournissant du propylène; mais ce dernier est toujours souillé d'hydrogène dont il est difficile de s'expliquer la provenance. Voici les résultats obtenus, ils sont calculés pour la réaction



Na mis en expérience : $0^g,7255$ valant $31,475$ milliatomes.

	Trouvé.	Calculé.
$C^3H^6Br^2$ (millimol.) ...	15,352	15,737
C^3H^6 dégagé » ...	14,949 (ou 335^{cm^3})	15,737 (ou $352^{cm^3},6$)
Augmentation de poids.	$2^g,570$	$2^g,5167$
Na		
$C^3H^6Br^2$	2,05	2,00
$C^3H^6Br^2$		
C^3H^6	1,02	1,00

Comme on le voit, les résultats obtenus ne sont pas aussi bons que dans le cas du chlorure d'éthylène; l'augmentation de poids, en particulier, est notablement plus forte que ne l'exige la théorie ($53^{mg},3$ en plus). L'écart est encore plus grand si l'on considère que, d'après la quantité de $C^3H^6Br^2$ employée, on aurait dû obtenir une augmentation de $2^g,455$, au lieu de $2^g,570$ trouvée expérimentalement. Le volume de gaz obtenu dans cette expérience était composé de 335^{cm^3} de propylène et 20^{cm^3} d'hydrogène; le mélange gazeux recueilli contenait par conséquent 94,3 pour 100 de propylène.

SODAMMONIUM ET BROMURE D'ISOBUTYLÈNE.

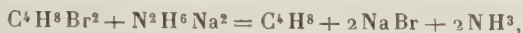
Le bromure d'isobutylène employé bouillait à 45^0 sous 17^{mm} .

Traité par le sodammonium, il fournit l'isobutylène; comme dans le cas précédent, ce carbure est mélangé d'une certaine proportion d'hydrogène.

Na mis en expérience: $0^g,4122$ valant $17,882$ milliatomes.

	Trouvé.	Calculé.
$C^4H^8Br^2$ (millimol.)....	8,941	8,941
C^4H^8 dégagé »	8,520 (ou 191^{cm^3})	8,941 (ou 200^{cm^3})
Na		
$C^4H^8Br^2$	2,00	1,00
$C^4H^8Br^2$		
C^4H^8	1,04	1,00

Le volume de gaz obtenu dans cette expérience se composait de 191^{cm³} d'isobutylène et de 9^{cm³} d'hydrogène, soit en isobutylène une proportion de 95,5 pour 100. On peut donc traduire l'action du sodammonium sur le bromure d'isobutylène par l'équation suivante :



Ces exemples me semblent suffisants pour qu'on puisse généraliser l'action du sodammonium sur le premier groupe des dérivés bisubstitués du type $\text{CH}^2\text{X} - \text{CH}^2\text{X}$; dans cette action, la molécule $\text{N}^2\text{H}^6\text{Na}^2$ agit simplement par son métal alcalin.

DEUXIÈME GROUPE $\text{CH}^3 - \text{CHX}^2$.

Les corps appartenant à ce groupe ont leurs deux substitutions faites sur le même atome de carbone; j'ai pris comme type représentatif de ce groupe le chlorure d'éthylidène $\text{CH}^3.\text{CHCl}^2$ isomère du chlorure d'éthylène $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CH}^2\text{Cl}$, type représentatif du groupe précédent. Je rattacherai à cette série d'autres corps tels que le chlorure de méthylène CH^2Cl^2 , et le chloracétol $\text{CH}^3.\text{CCl}^2.\text{CH}^3$, qui sont également des dérivés bisubstitués sur le même carbone.

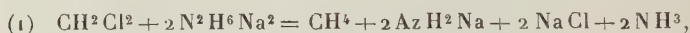
CHLORURE DE MÉTHYLÈNE ET SODAMMONIUM.

Le chlorure de méthylène employé a été rectifié à plusieurs reprises au moyen d'une longue colonne de Vigreux de 2^m de haut; la portion distillant à 41^o,5 a été utilisée.

L'action du sodammonium est immédiate et se fait avec dégagement de gaz; l'analyse de ce dernier montre qu'il est constitué par du méthane pur. Une fois la décoloration obtenue et l'ammoniac évaporé, il reste dans le tube un mélange de chlorure et d'amidure de sodium,

souillé d'une matière brun foncé. Il m'a paru que la réaction était beaucoup plus compliquée que dans les autres cas précédemment étudiés; devant les résultats peu encourageants que j'ai obtenus en cherchant à élucider complètement cette question, je me suis décidé à ne m'occuper que de la réaction hydrogénante, régénérant le carbure saturé correspondant.

Il était naturel de penser, d'après les résultats obtenus précédemment, que l'hydrogénation était due encore à la transformation de l'ammonium alcalin en amidure. Dans le cas actuel, la formation de méthane se ferait d'après l'équation



accompagnée d'une réaction secondaire possible due à l'amidure de sodium. Cette réaction secondaire se produit en effet, car si l'on ajoute du chlorure de méthylène à de l'amidure de sodium en suspension dans l'ammoniac liquide, la liqueur ne tarde pas à se colorer en jaune, puis en brun marron très foncé. Le résidu noirâtre restant après l'évaporation de l'ammoniac contient de l'iodure de sodium et possède une odeur qui rappelle celle des carbylamines. Cette action secondaire de l'amidure de sodium reste donc à étudier.

Voici les résultats obtenus au cours d'une expérience, ils sont comparés aux nombres calculés pour la réaction (1) :

Na mis en expérience : 0^g,711 valant 30,845 milliatomes.

	Trouvé.	Calculé.
CH^2Cl^2 (millimol)....	11,967	7,711
CH^4 »	6,675 (ou 149 ^{cm} 3,5)	7,711 (ou 172 ^{cm} 38)
NH^2Na »	6,984	15,422
Na		
CH^2Cl^2	2,50	4,00

Ces nombres montrent que la réaction secondaire due

à l'amidure de sodium n'a été que partielle; on retrouve en effet à l'état de NH^2Na la presque totalité du sodium non transformé en chlorure. Si l'on compare le volume de CH^4 théorique au volume trouvé, on voit que celui-ci est trop faible, ce qui semblerait indiquer une autre réaction secondaire due au sodammonium lui-même.

Le rendement en méthane atteint 55 pour 100 du chlorure employé.

CHLORURE D'ÉTHYLIDÈNE ET SODAMMONIUM.

A côté de la réaction hydrogénante qui fournit l'éthane et de la réaction secondaire due à NH^2Na , il s'en produit une autre fournissant l'éthylène.

Les résultats suivants sont comparés aux nombres calculés pour la réaction hydrogénante :



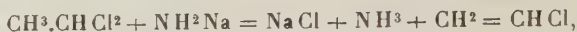
Na mis en expérience : 0^e,679 valant 29,457 milliatomes.

	Trouvé.	Calculé.
CH^3CHCl^2 mis (millimol).	13,602	7,364
C^2H^6 dégagé » .	7,235 (ou 162 ^{cm} ³, 1)	7,364 (ou 165 ^{cm} ³)
C^2H^4 dégagé » .	0,707 (15 ^{cm} ³, 8)	0,00
NH^2Na » .	2,125	14,728
CH^3CHCl^2	2,16	4,00
Na		

On voit que la réaction secondaire due à NH^2Na a été presque totale; d'autre part, la quantité d'éthane récolté se rapproche d'une façon satisfaisante du volume calculé. Quant à la formation d'éthylène, elle peut s'interpréter de la façon suivante :

1^o On peut admettre que le sodammonium agit en partie par son métal alcalin mettant en liberté le groupement $\text{CH}^3.\text{CH} <$ se transformant en $\text{CH}^2 = \text{CH}^2$ par transposition moléculaire.

2° On peut admettre également que NH^2Na jouant le rôle de KOH alcoolique enlève HCl en donnant de l'éthylène chloré,



lequel se transformerait en éthylène sous l'action du sodammonium,



L'analyse du gaz a été effectuée de la façon suivante : 1° absorption par le brome donnant la proportion d'éthylène; 2° analyse eudiométrique du résidu qui conduit à la formule C^2H^6 ; 3° combustion eudiométrique du gaz brut ($\text{C}^2\text{H}^6 + \text{C}^2\text{H}^4$) qui a confirmé la proportion d'éthylène trouvée par absorption. Le mélange gazeux se composait de 90,3 pour 100 d'éthane et de 9,7 pour 100 d'éthylène. Au point de vue rendement, on obtient :

Éthane	51,1	pour 100 du chlorure d'éthylidène
Éthylène.....	5,2	»

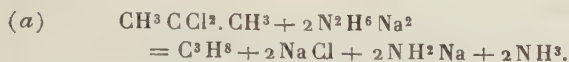
La moitié environ du chlorure d'éthylidène employé, fournit avec NH^2Na une réaction secondaire dont les produits restent à étudier.

MÉTHYLCHLORACÉTOL ET SODAMMONIUM.

Le chloracétol ou dichloropropane 2.2, ayant pour formule $\text{CH}^3.\text{CCl}^2.\text{CH}^3$, distillait à 70° sous la pression atmosphérique :

D'après Friedel et Ladenburg, le chloracétol traité par le sodium fournit une certaine quantité de propylène (*Bull. Soc. ch.*, t. VIII, 1867, p. 146). Le sodammonium fournit un mélange de propane et de propylène; la réac-

tion d'hydrogénation étant



Na mis en expérience : 0^s,5771 valant 25,036 milliatomes.

	Trouvé.	Calculé (a).
C ³ H ⁶ Cl ² mis (millimol).	8,532	6,259
C ³ H ⁸ dégagé » .	5,443 (ou 122 ^{cm³})	6,259 (ou 142 ^{cm³} ,2)
C ³ H ⁶ dégagé » .	1,165 (ou 26 ^{cm³} ,10)	0,00
NH ² Na » .	6,444	12,518
Na		
$\frac{\text{C}^3\text{H}^6\text{Cl}^2}{\text{Na}}$	2,90	4,00

On se trouve donc encore ici en présence d'une réaction secondaire partielle due à l'amidure de sodium. La formation de propylène peut s'interpréter comme dans le cas précédent : l'hypothèse relative à l'action du sodammonium, agissant simplement par son métal alcalin, a même ici une réelle valeur en raison des résultats obtenus par Friedel et Ladenburg dans l'action du sodium sur le chloracétol. Au point de vue du rendement en carbures, on trouve les proportions suivantes :

C ³ H ⁸	63,8	pour 100 du chloracétol
C ³ H ⁶	13,6	» »

Le mélange gazeux recueilli se compose de 82,4 pour 100 de propane et de 17,6 pour 100 de propylène.

Si l'on fait abstraction des réactions secondaires, qui n'ont pas été étudiées, pour ne tenir compte que de la réaction hydrogénante, les quelques exemples que je viens de citer permettent de tirer les conclusions suivantes :

Les métaux-ammoniums se comportent comme hydrogénants, par suite de leur transformation en amidure, vis-à-vis des dérivés halogénés bisubstitués dans lesquels les deux substitutions sont faites sur le même atome de carbone : ces dérivés ayant pour formule générale R.CHX²

ou $R.CX^2.R'$, R et R' pouvant être remplacés par 1^{at} d'hydrogène.

L'action hydrogénante des métaux-ammoniums se poursuivant avec les dérivés polysubstitués du méthane comme : $CHCl^3$, HCl^3 , CCl^4 , en régénérant le méthane, il est probable que cette hydrogénation aurait lieu également avec les dérivés de la forme $R.CX^3$.

Je me propose de revenir sur ces réactions et d'étudier en particulier l'action de NH^2Na sur les dérivés bisubstitués appartenant aux deux groupes précédents.

CHAPITRE III.

Application des métaux-ammoniums. Nouvelle méthode de dosage des halogènes dans les composés organiques.

En étudiant l'action des métaux-ammoniums sur les différents composés organiques renfermant des halogènes (série grasse et série aromatique), j'ai été amené à opérer dans certains cas sur une quantité exactement connue de matière, sur laquelle je faisais réagir le sodammonium jusqu'à coloration persistante. J'ai remarqué que l'on retrouve toujours, à l'état de sel haloïde alcalin, tout l'halogène correspondant à la quantité de substance employée. La conclusion naturelle de ces faits d'expériences était de chercher à utiliser cette propriété pour le dosage des halogènes dans les composés organiques.

Principe de la méthode. — Si l'on traite par $N^2H^6Na^2$ ou $N^2H^6K^2$ une molécule d'un composé organique quelconque, renfermant un ou plusieurs atomes d'halogène, celui-ci est pris totalement par le métal alcalin de l'ammonium et donne le sel haloïde correspondant. On obtient donc, dans tous les cas, un chlorure, un bromure

ou un iodure alcalin qu'il est facile de doser, soit volumétriquement, soit par précipitation et pesée à l'état de sel haloïde d'argent.

Mode opératoire : 1^o Corps gazeux. — Ce cas ne se présente pas fréquemment; je l'indiquerai néanmoins parce qu'il m'a servi à vérifier la pureté du chlorure de méthyle que j'ai utilisé. L'appareil employé est le gazomètre que j'ai décrit au commencement de ce travail; il suffit d'envoyer un volume connu de gaz dans une solution de sodammonium, en évitant bien entendu de décolorer la solution. Une fois l'ammoniac évaporé, il reste dans le tube un résidu solide que l'on traite comme je vais l'indiquer à propos des liquides et des solides.

2^o Corps liquides. — Pour les liquides et les solides, l'appareil employé est des plus simples; il se réduit en effet à un gros tube à essais de 25^{mm} de diamètre environ sur une vingtaine de centimètres de long. Ce qu'on appelle généralement dans le commerce *tube à glucose* convient très bien pour cette opération. On pèse le liquide dans une ampoule de verre mince comme pour une analyse organique; il faut avoir soin de fermer cette ampoule le plus près possible du renflement, afin que la partie effilée qui peut contenir un peu de liquide soit complètement immergée dans l'ammoniac. On place cette ampoule ainsi préparée dans le tube à essais; si la matière est volatile ($\text{CH}_2 \text{Cl}_2$, CH Cl_3 , etc.), on refroidit le tube dans CO_2 solide pendant quelques minutes, puis on détermine la rupture de l'ampoule en frappant le fond du tube sur l'intérieur de la main. On replonge alors immédiatement le tube dans un mélange de CO_2 solide et d'acétone, et l'on y verse de 10^{cm³} à 15^{cm³} de NH_3 liquide qu'on vient de liquéfier dans un autre tube semblable au précédent. En général, il faut employer une quantité d'ammoniac suffisante pour

bien fluidifier la masse des produits qui prennent naissance au cours de la réaction.

La matière peut se dissoudre ou non dans l'ammoniac; ce détail n'a pas d'importance. On ajoute alors un petit morceau de sodium bien décapé, de la grosseur d'un pois environ; il se forme immédiatement une coloration bleue qui disparaît par agitation tant que l'attaque se produit. Si la réaction est trop vive, on la modère en plongeant le tube dans le mélange réfrigérant. La réaction est terminée quand la coloration bleue persistante est obtenue; cette coloration doit persister au moins un quart d'heure en agitant fréquemment. L'attaque, pour être complète, n'exige en général que 10 à 15 minutes.

On laisse partir NH_3 , et il reste dans le tube une matière solide formée de sel haloïde de sodium, de sodium en excès et de divers produits provenant de la réaction. Le sodium est détruit par l'alcool, le tout additionné d'eau et filtré s'il y a lieu. On additionne la liqueur alcaline d'une goutte de phtaléine et l'on neutralise exactement par de l'acide azotique étendu. Dans un grand nombre de cas, on a ainsi une liqueur incolore ou légèrement colorée sur laquelle on peut effectuer un dosage volumétrique au moyen de liqueurs titrées de sulfocyanate d'ammonium et d'azotate d'argent, en présence d'alun de fer ammoniacal comme indicateur. Au cas où le virage ne serait pas absolument net, on a toujours la ressource d'effectuer un dosage pondéral sur une autre prise d'essai de la même liqueur.

Dans d'autres cas, en particulier pour les dérivés halo-génés de la série aromatique, la solution aqueuse est tellement colorée qu'on ne saurait effectuer sur elle un titrage volumétrique avec précision, ni même être sûr d'obtenir un précipité pur de sel d'argent. La solution, neutralisée comme il a été dit plus haut, sera alors additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque, jusqu'à réapparition de la couleur rouge due à la phtaléine, puis

éaporée à sec au bain-marie dans un petit vase cylindrique de bohême. On reprend ensuite par l'eau et l'on filtre. Si la liqueur est encore colorée, on ajoute du noir animal, et l'on maintient le tout environ un quart d'heure au bain-marie. On filtre de nouveau et l'on obtient une liqueur incolore ou faiblement colorée, sur laquelle on peut effectuer un dosage avec certitude. Mais, dans tous les cas où le virage volumétrique ne serait pas absolument net, il faudra avoir recours à la précipitation et à la pesée à l'état de sel haloïde d'argent. L'emploi du creuset de Gooch rend d'ailleurs cette opération très rapide et très précise. Il est bien évident que le noir employé ne doit contenir aucune substance précipitable par NO^3Ag . Je me suis servi d'un noir spécial dit « noir décolorant pour vins » qui donne de très bons résultats et qu'on peut se procurer à la maison Poulenc frères, de Paris.

Il est bien évident que, pour doser l'iode par exemple, on pourra employer, outre les deux méthodes que je viens d'indiquer, celle qu'on préférera pour le dosage de cet élément. On pourra, par exemple, décomposer l'iodeure de sodium par $(\text{SO}^4)^3\text{Fe}^2$ et titrer l'iode mis en liberté par l'hyposulfite de sodium.

3° *Corps solides*. — Si le corps est soluble dans NH^3 , il n'y a pas de précautions particulières à prendre; dans le cas contraire, il faudra bien le pulvériser pour faciliter l'action du sodammonium. Comme on n'essaiera pas auparavant la solubilité du produit dans l'ammoniac, il vaudra mieux dans tous les cas l'employer à l'état de poudre très fine. On opérera ensuite comme il a été dit pour les liquides.

J'ai effectué, par cette méthode, un certain nombre de dosages dont je vais donner les résultats. Ces dosages ont été effectués sur des corps dont les constantes physiques avaient été au préalable rigoureusement contrôlées.

CHLORURE DE MÉTHYLÈNE CH_2Cl_2 .

Poids de substance.....	0 ^g ,5243	
Poids de Ag Cl.....	1 ^g ,767	
	Trouvé.	Calculé.
Cl pour 100.....	83,34	83,52

BENZÈNE HEXACHLORÉ C_6Cl_6 .

Ce corps est insoluble dans NH_3 liquide, et l'on doit mettre une assez grande quantité de sodium pour obtenir la coloration persistante. Il fournit des produits bruns et rentre dans le cas où l'on doit évaporer à sec.

Poids de substance.....	0 ^g ,1128	
Poids de Ag Cl.....	0 ^g ,340	
	Trouvé.	Calculé.
Cl pour 100.....	74,54	74,71

Ce dosage est intéressant, parce que les dérivés chlorés du benzène ne cèdent leur chlore que sous l'influence d'agents très énergiques.

CHLORHYDRATE DE BENZIDINE $(\text{C}_6\text{H}_4\text{AzH}_2)_2\cdot 2\text{HCl}$.

Le chlorhydrate de benzidine est très soluble dans NH_3 liquide et par conséquent facilement attaqué par le sodammonium.

Poids de substance.....	0 ^g ,3549	
Poids de Ag Cl.....	0 ^g ,395	
	Trouvé.	Calculé.
Cl pour 100.....	27,51	27,58



Préparé par l'action du mélange sulfonitrique sur la benzine, ce corps fondait à 83°.

Poids de matière.....	0 ^g ,4445	
Poids de Ag Cl.....	0 ^g ,4025	
	Trouvé.	Calculé.
Cl pour 100.....	22,41	22,50



Ce corps possédait le point de fusion indiqué F = 71°; il est très soluble dans NH³ liquide.

Poids de substance.....	0 ^g ,9211	
Poids de Ag Cl.....	1 ^g ,0338	
	Trouvé.	Calculé.
Cl pour 100.....	27,74	27,80

Afin que je puisse comparer les résultats obtenus par ma méthode avec ceux fournis par le procédé classique de Carius, M. Kling a bien voulu me confier deux corps cristallisés qu'il avait analysés par la méthode ordinaire; ces produits avaient pour formule brute C⁸H¹²O⁶Cl² et C⁷H¹⁰O⁵Cl² (1).

I.

	Trouvé		Calculé pour C ⁸ H ¹² O ⁶ Cl ² .
	Sodammonium.	Carius.	
Cl pour 100.	25,74 et 25,78	25,57 et 25,78	25,81

(1) MM. Hanriot et A. Kling viennent de constater tout récemment que le sodammonium enlève aux chloraloses leurs 3 atomes de chlore (*C. R. Acad. Sc.*, t. 156, 1913, p. 1380).

II.

	Trouvé,		Calculé pour $C^1H^{10}O^5Cl^2$.
	Sodammonium.	Carius.	
Cl pour 100..	28,87 et 28,90	28,88 et 28,92	28,97

Voici, résumés dans le Tableau suivant, les résultats des analyses effectuées sur des corps appartenant à différentes séries :

Corps analysés.	Halogène pour 100.	
	Calculé.	Trouvé.
Chlorure de méthyle, CH^3Cl	70,23	70,16
Iodure de méthyle, CH^3I	89,42	89,36
Iodure d'éthyle, C^2H^5I	81,38	81,29
Chlorure de propyle, C^3H^7Cl	45,15	45,02
Iodure de propyle, C^3H^7Br	74,67	74,59
Bromure d'isopropyle, C^3H^7Br	65,04	64,96
Iodure d'isobutyle, C^4H^9I	68,99	68,72
Chlorure d'isobutyle, C^4H^9Cl	38,31	38,20
Iodure d'isoamyle, $C^5H^{11}I$	64,11	63,98
Chlorure d'isoamyle, $C^5H^{11}Cl$	33,27	33,08
Iodure d'hexyle, $C^6H^{13}I$	59,87	59,44
Iodure d'octyle, $C^8H^{17}I$	52,88	52,81
Chlorure de méthylène, CH^2Cl^2	83,52	83,44
Chlorure d'éthylidène, $C^2H^4Cl^2$	71,70	71,59
Chloracétol, $C^3H^6Cl^2$	62,77	62,64
Chloroforme, $CHCl^3$	89,12	89,00
Iodoforme, CHI^3	96,70	96,56
Bromoforme, $CHBr^3$	94,85	94,78
Tétrachlorure, CCl^4	92,19	91,90
Chlorure d'éthylène, $C^2H^4Cl^2$	71,70	71,70
Bromure de propylène, $C^3H^6Br^2$	79,38	79,29
Bromure d'isobutylène, $C^4H^8Br^2$	74,07	73,89
Tétrachlorure d'acétylène, $C^2H^2Cl^4$	84,50	84,38
Sesquichlorure de carbone, C^2Cl^6	89,87	89,78
Hydrate de chloral, $C^2H^3O^2Cl^3$	64,35	64,22
Glycol monochlorhydrine, C^2H^5OCl	44,09	44,09
Epidichlorhydrine α , $C^3H^4Cl^2$	63,96	63,79
Épichlorhydrine α , C^3H^5OCl	38,37	38,18
Benzène monochloré, C^6H^5Cl	31,55	31,49

Corps analysés.	Halogène pour 100.	
	Calculé.	Trouvé.
Dibromobenzène (<i>p</i>), $C^6H^4Br^2$	67,77	67,69
Benzène hexachloré, C^6Cl^6	74,71	74,54
Hexachlorure de benzène, $(C^6H^6Cl^6)$	73,15	73,12
Toluène bromé (<i>o</i>), C^7H^7Br	46,78	46,72
Toluène bromé (<i>p</i>), C^7H^7Br	46,78	46,74
Chlorure de benzyle, C^7H^7Cl	28,06	27,96
Chlorydrate de benzidine, $C^{12}H^{14}Az^2Cl^2$...	27,58	27,51
Chloronitrobenzène (1, 2), $C^6H^4AzO^2Cl$...	22,50	22,38
Chloraniline (para), C^6H^6AzCl	27,80	27,74
Chloronitrobenzène (1-4) $C^6H^4AzO^2Cl$...	22,50	22,41
Orthoiodoparanitraniline, $C^6H^5Az^2O^2I$...	48,08	47,92
Anhydride tétraiodophtalique, $C^9O^3I^4$	76,50	76,41
Paraïododiméthylaniline, $C^8H^{10}AzI$	51,39	51,28
Parabromacétanilide, C^8H^8AzOBr	37,35	37,23
Chlorure de cinnamyle, C^9H^7OCl	21,29	21,14
Acide α -dibromopropionique, $C^3H^4O^2Br^2$.	68,95	68,78
Phénol tribromé, $C^6H^3OBr^3$	72,50	72,21
Anthracène bibromé, $C^{14}H^8Br^2$	47,61	47,44
Pinène monochlorhydrate, $C^{10}H^{17}Cl$	20,57	20,41
Camphre monobromé α , $C^{10}H^{16}OBr$	34,60	34,42
Camphre bibromé, $C^{10}H^{14}OBr^2$	51,58	51,33

Ces résultats montrent que la méthode ne le cède en rien comme précision aux méthodes classiques de la chaux ou des tubes scellés de Carius; ces méthodes sont inapplicables quand il s'agit de composés volatils. Quant au Carius, en particulier, tous ceux qui l'ont employé en connaissent les inconvénients : éclatement fréquent des tubes sous l'influence de la pression des gaz de la réaction; danger à l'ouverture des tubes et difficulté de recueillir intégralement tout le précipité d'argent. Parmi les autres méthodes proposées, je citerai celle de Baubigny et Chavanne, instituée principalement pour doser l'iode dans les composés organiques et pour séparer ce dernier du chlore et du brome; cette méthode s'applique également bien à l'analyse des corps chlorés et bromés; elle

est infiniment plus simple et plus rapide que les deux précédentes.

Stepanow ⁽¹⁾ propose de doser les halogènes dans les composés organiques à l'aide du sodium métallique et de l'alcool éthylique. On opère au bain-marie et à l'ascendant; il faut employer 25 fois plus de sodium qu'il n'en faut pour que la réaction soit complète. Cette méthode est évidemment inapplicable aux corps volatils et je doute fort qu'on puisse être absolument certain d'enlever, dans tous les cas, la totalité de l'halogène fixé sur la substance.

La méthode que je propose ici est absolument générale, puisqu'elle s'applique à tous les corps : gaz, liquides et solides; elle ne présente aucun danger d'explosion, car les réactions se font à basse température et en tube ouvert. Je crois également qu'aucune autre méthode ne la dépasse en rapidité; la réaction s'effectuant en quelques minutes permet de faire facilement cinq ou six dosages par jour. Enfin elle présente l'immense avantage d'indiquer la fin de la réaction par l'apparition de la coloration bleue persistante du sodammonium.

MM. Dupont, Freundler et Marquis, dans leur excellent *Manuel de travaux pratiques de Chimie organique*, ont bien voulu citer ma méthode; ils font ressortir qu'elle rendra de très grands services pour l'analyse des composés volatils, mais qu'elle nécessite un outillage un peu spécial. Je tiens à faire remarquer qu'au contraire l'installation nécessaire est des plus simples : il suffit d'avoir un récipient d'ammoniac, ce qui n'est pas plus compliqué, à notre époque, que d'avoir un siphon d'anhydride sulfureux ou de chlorure de méthyle. Ce récipient d'ammoniac, qu'un laboratoire peut installer une fois pour toutes, peut être rempli du jour au lendemain dans une usine

⁽¹⁾ STEPANOW, *Ber. d. d. chem. Ges.*, t. XXXIX, 8 décembre 1906, p. 4056.

s'occupant de cette fabrication; il y a des récipients de 10^{kg} et au-dessus. Avec 10^{kg} d'ammoniac liquide, on peut effectuer au moins 1500 dosages; or, je crois que dans un laboratoire de Chimie organique, ayant même l'importance de celui de la Sorbonne, 1500 dosages d'halogènes correspondent à un ensemble de recherches de plusieurs années. Quant à CO² solide, c'est également un produit courant, et une poignée de neige carbonique suffit pour faire une expérience.

Pour liquéfier l'ammoniac, on n'a pas besoin non plus de vase Dewar; on peut se confectionner soi-même un vase cylindrique en zinc à double paroi, dont on comble l'intervalle par de la sciure de bois, par exemple.

La critique de cette méthode, au sujet de l'outillage spécial qu'elle nécessite, n'est donc pas fondée.



SYNTHÈSE DE POLYPEPTIDES PAR ACTION DE LA GLYCÉRINE SUR LE GLYCOCOLLE;

PAR M. L.-C. MAILLARD (¹).

I. — ACTION DE LA GLYCÉRINE SUR LE GLYCOCOLLE.

Expériences de Balbiano et Trasciatti. — L'action de la glycérine sur le glycolle a été étudiée déjà par L.

(¹) Un grand nombre de données expérimentales, qui ne peuvent trouver place ici, figurent dans un Ouvrage publié sous le titre : L.-C. MAILLARD, *Genèse des matières protéiques et des matières humiques* (1 vol. in-8°, xii-423 pages. Paris, Masson et C^{ie}, 1913). La lecture de cet Ouvrage sera utile aux personnes qui désireraient connaître en entier les recherches de l'auteur sur la question; elles y trouveront de plus la bibliographie complète et l'étude critique de toutes les tentatives déjà faites en vue de la reproduction synthétique des albuminoïdes.

Balbiano et D. Trasciatti ⁽¹⁾, qui cherchaient à obtenir des glycérides de l'acide aminoacétique, comparables à ceux qui résultent de la réaction directe de l'acide acétique sur la glycérine.

Ces auteurs plaçaient dans un tube scellé 20^g de glyocolle finement pulvérisé et 10^g de bonne glycérine commerciale, rendaient le mélange homogène par chauffage au bain-marie, puis chauffaient à 150°-170° pendant 24-30 heures. A l'ouverture du tube on notait une légère pression interne et une odeur ammoniacale nette, ainsi que la coloration de la masse en brun par une matière soluble dans l'alcool et dans l'eau avec dichroïsme rouge vert assez intense. Mais la glycérine semblait n'avoir pas pris part à la réaction : on la retrouvait à peu près intégralement.

Le produit fondamental obtenu par L. Balbiano et D. Trasciatti est une poudre amorphe, légèrement colorée en jaune, rappelant les substances cornées, sans saveur, insoluble dans l'eau, même bouillante, et dans tous les dissolvants neutres. Les analyses concordent avec la composition d'un *anhydride de glyocolle* (C²H³NO)ⁿ, dont les auteurs n'ont pu déterminer la grandeur moléculaire, à cause de son insolubilité dans la naphtaline fondue, dans le phénol, et dans le bromure d'éthylène. Chauffée dans un tube de verre à paroi mince, cette substance se carbonise à 250° sans fondre, et calcinée sur une lame de platine elle dégage l'odeur caractéristique de la corne brûlée, laissant une trace de cendres.

Cet anhydride corné est le produit principal de la réaction, d'après L. Balbiano et D. Trasciatti, qui en ont

(¹) L. BALBIANO et TRASCIATTI, *Ueber ein neues Derivat des Glykokolls* (Ber. d. d. chem. Ges., t. XXXIII, 1900, p. 2323). — L. BALBIANO, *Ueber ein neues Glykokollanhydrid* (Ber. d. d. chem. Ges., t. XXXIV, 1901, p. 1501). — L. BALBIANO, *Sopra una nuova anidride della glicocolle* (Gazz. chim. ital., t. XXXII, 1, 1902, p. 410).

toujours obtenu 8^g en partant de 20^g de glycocolle. Or on calcule que 1^g de glycocolle doit fournir 0^g,76 d'anhydride : le rendement pratique en anhydride corné est un peu supérieur à 50 pour 100. Il est donc vrai que la réaction prépondérante, dans les expériences de L. Balbiano et D. Trasciatti, est celle qui aboutit à l'anhydride corné : ceci est important à retenir.

Dans les eaux de lavage de l'anhydride corné, L. Balbiano ⁽¹⁾ a ultérieurement découvert une petite quantité de l'anhydride bi-moléculaire $C^4H^6N^2O^2$ de Th. Curtius ⁽²⁾ (2.5.diacipipérazine de E. Fischer ⁽³⁾), substance cristallisée que l'auteur a identifiée par des caractères suffisamment nets, sur lesquels nous n'avons pas à insister pour l'instant. 20^g de glycocolle ont fourni à L. Balbiano environ 1^g de 2.5.diacipipérazine, soit environ 6,6 pour 100 seulement du total possible. La formation de la 2.5.diacipipérazine est donc, d'après L. Balbiano, tout à fait accessoire par rapport à celle de l'anhydride corné.

Enfin il faut noter la production d'une petite quantité de matières résineuses brunes solubles avec fluorescence vert rouge, et un léger dégagement d'ammoniaque.

Expériences personnelles. — Avant même de connaître les expériences de L. Balbiano et D. Trasciatti, j'avais

⁽¹⁾ L. BALBIANO, *Ueber ein neues Glykokollanhydrid* (Ber. d. d. chem. Ges., t. XXXIV, 1901, p. 1501). — L. BALBIANO, *Sopra una nuova anidride della glicocolle* (Gazz. chim. ital., t. XXXII, 1, 1902, p. 410).

⁽²⁾ Th. CURTIUS, *Ueber das Glycocolle* (Vorläufige Mittheilung) (Ber. d. d. chem. Ges., t. XVI, 1883, p. 753). — Th. CURTIUS und Fr. GOEBEL, *Ueber Glycocolleäther* [Journ. f. prakt. Chem. (N. F.), t. XXXVII, p. 173]. — Th. CURTIUS und H. SCHULZ, *Moleculargrösse des Glycins und des Glycinanhydrids* (Ber. d. d. chem. Ges., t. XXXIII, 1900, p. 3041).

⁽³⁾ E. FISCHER, *Ueber die Ester der Aminosäuren* (Ber. d. d. chem. Ges., t. XXXIV, 1901, p. 433).

tenté, il y a plusieurs années déjà, de faire réagir le glycolle sur la glycérine, et cela dans des conditions qui m'avaient semblé les plus favorables. Le glycolle en solution aqueuse concentrée était incorporé à un fort excès de glycérine, puis chauffé progressivement jusqu'à 170° pour chasser l'eau, température qui était ensuite maintenue pendant un certain temps. Lorsque j'ai eu connaissance des résultats des auteurs précédents, j'ai persisté dans ma manière de faire, qui me semblait présenter des avantages sur celle de L. Balbiano et D. Trasciatti :

1° La dissolution du glycolle solide, même finement pulvérisé, dans la glycérine à 30° B., même chauffée au bain-marie, est moins commode que la simple addition de la solution aqueuse.

2° Plus la teneur en glycolle est forte par rapport à la glycérine, plus on court le risque d'avoir une réaction mutuelle des molécules de glycolle, plutôt qu'une réaction de glycolle sur glycérine. Pour rechercher l'éthérification éventuelle de la glycérine par le glycolle, il y a donc avantage à prendre un excès de glycérine, quitte à n'obtenir qu'un monoglycéride, et à étudier ensuite les moyens de parfaire, s'il y a lieu, l'éthérification triple.

3° L'usage du tube scellé (ou d'un vase clos quelconque) me paraît plus désavantageux qu'utile parce qu'il s'opposerait au départ de l'eau d'éthérification ou d'anhydridation, limitant ainsi la réaction. Je préfère exécuter la réaction en vase ouvert : lors de la chauffe progressive jusqu'à 170°, toute l'eau préexistante s'élimine (en même temps que quelques vapeurs de glycérine, ce qui est sans importance), puis l'eau produite dans la réaction peut s'échapper intégralement à mesure de sa formation.

La réaction ainsi conduite m'a donné des résultats qui concordent, par leur caractère général, avec ceux

de L. Balbiano et D. Trasciatti, mais qui en diffèrent notablement par certains points importants.

Action de la glycérine sur le glyocolle à 170°. Prépondérance de la cyclo-glycyl-glycine (2.5.diacipipérazine). — Les expériences ont été faites sur des quantités de glyocolle pur variant de 5^g à 100^g, en présence de 4-6 fois leur poids de glycérine. En voici un exemple :

Dans une fiole de 125^{cm³} on introduit 5^g de glyocolle avec 15^{cm³}-20^{cm³} d'eau chaude, et l'on maintient au bain-marie quelques instants pour la dissolution. On verse alors 30^g de glycérine pure à 30° B. du commerce, et l'on mélange bien. La fiole est placée sur la tablette d'une étuve à air, qu'on chauffe aussitôt et qui atteint 140° au bout d'une demi-heure. Après 50 minutes le thermomètre est à 160° et l'on voit alors seulement des bulles de vapeur monter à la surface du liquide. Au bout de 1 heure la température 170° est atteinte, et l'on règle le gaz de manière à la maintenir constante (à 10-20 près) pendant 6 nouvelles heures.

Après 3 heures environ à 170°, le mélange commence à blondir, puis prend une teinte d'abord rouge acajou, puis marron. En même temps il se dégage, en outre de quelques vapeurs de glycérine, une légère odeur évoquant les odeurs pyridiques, mais spéciale.

Le lendemain, la masse refroidie, assez épaisse, de couleur brun noirâtre, montre sur les parois de petits cristaux qui augmentent de quantité pendant 2 jours. Le troisième jour la masse est délayée dans l'alcool absolu, et finalement transportée dans un matras de 625^{cm³} qu'on remplit d'alcool absolu. Après repos on filtre : il passe un liquide alcoolique brun rouge, à fluorescence jaune vert très intense, et il reste sur filtre un dépôt pulvérulent brun noir, non adhérent.

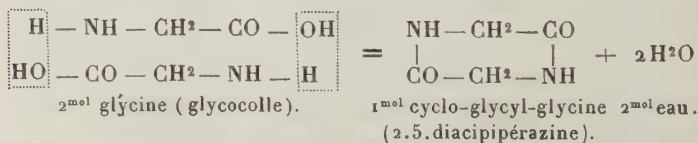
Le dépôt, insoluble dans l'alcool absolu, renferme au moins deux substances, sans parler de plusieurs autres qui

peuvent s'y trouver en faible quantité, et dont il sera question plus loin. L'une de ces deux substances est brun noir, amorphe, instantanément soluble dans l'eau. L'autre est formée de petits cristaux peu colorés, solubles eux aussi dans l'eau, mais bien moins vite que la matière brune.

La substance cristallisée, purifiée et mise en solution aqueuse, ne dissout pas trace d'oxyde cuivrique précipité : elle diffère donc du glyocolle. Il m'a été facile de l'identifier au glycinanhydride de Th. Curtius (2.5. diacipipérazine de E. Fischer). Je la désigne du nom de *cyclo-glycyl-glycine*, conformément à une nomenclature nouvelle dont j'exposerai les principes lorsque je parlerai de la série des homologues ⁽¹⁾.

C'est la cyclo-glycyl-glycine qui constitue la très majeure partie des produits de transformation du glyocolle : j'ai pu en isoler jusqu'à 86 pour 100 du maximum théorique, et cela par des procédés qui ne permettent pas d'en recueillir intégralement la totalité. Cette prépondérance de la *cyclo-glycyl-glycine* (2.5. diacipipérazine), qui constitue, dans les conditions où je me suis placé, la presque totalité des produits de la réaction, est déjà un résultat nouveau, que ne permettaient pas de prévoir les expériences de L. Balbiano et D. Trasciatti.

La réaction fondamentale qui traduit l'action de la glycérine sur le glyocolle, lorsqu'on a réalisé la dissolution complète de celui-ci et qu'on permet à l'eau formée de s'échapper librement au cours du chauffage, s'exprime donc, en apparence du moins, par l'équation



(¹) Voir L.-C. MAILLARD, *Genèse des matières protéiques et des matières humiques*, p. 46-53. Paris, Masson et C^{ie}, 1913.

Nous verrons que cette réaction fondamentale, si prépondérante qu'elle soit, n'est pas la seule.

Origine de la matière brune. — Il est aisé de constater que : 1^o la matière brune ne dérive pas directement du glyocolle, car elle ne prend naissance qu'après la disparition de celui-ci ; 2^o la matière brune se forme vraisemblablement aux dépens de la cyclo-glycyl-glycine (2.5. diacipipérazine), car celle-ci diminue à mesure que la matière brune augmente. Nous retrouverons plus tard la preuve quantitative et définitive de ces opinions.

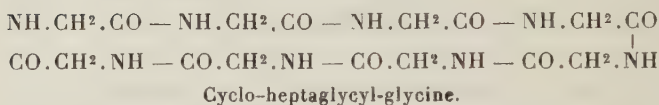
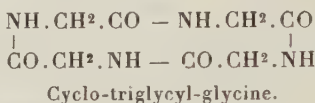
Les conditions de l'expérience conduisent à se demander si la matière brune serait un produit d'oxydation de la cyclo-glycyl-glycine (2.5. diacipipérazine). Nous étudierons plus loin cette question.

Présence de l'anhydride « corné » polyglycylique : cyclo-polyglycyl-glycine. — Le produit de la réaction est tout entier soluble dans l'eau chaude, à l'exception de quelques grains assez ténus, d'un gris jaunâtre, dont la quantité est d'ailleurs pondéralement insignifiante. On peut les recueillir sur un filtre, à la condition de ne pas leur laisser subir un commencement de dessiccation, car ils adhéreraient fortement au papier. On peut aussi, par la centrifugation, recueillir et laver un échantillon suffisant pour en reconnaître les caractères typiques.

Brûlant sans fondre avec une odeur qui témoigne de leur richesse en azote, insolubles dans l'eau bouillante et dans l'ammoniaque étendue bouillante, ces grains se dissolvent par une ébullition prolongée avec H^2SO^4 étendu. Bouillie avec un petit excès de carbonate de baryum, et filtrée, cette solution dissout alors l'oxyde cuivrique précipité, formant un liquide bleu foncé d'où cristallisent les fines aiguilles caractéristiques du glycollate de cuivre.

Il est aisé de reconnaître, en cette substance remarquablement insoluble, l'anhydride « corné » de L. Balbiano et D. Trasciatti; mais elle ne constitue ici qu'une fraction tout à fait minime du produit de réaction.

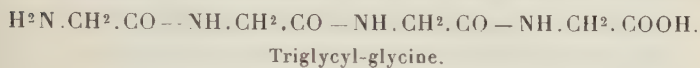
On verra plus loin les raisons qui m'ont amené à reconnaître que cet anhydride polyglycylique, cette *cyclo-polyglycyl-glycine*, doit être formée de n fois 4, c'est-à-dire de 4 ou 8 groupements glycyliques enchaînés en cycle fermé. Ce serait une cyclo-triglycyl-glycine, ou une cyclo-heptaglycyl-glycine :



Formation transitoire d'une substance biurétique soluble : triglycyl-glycine. — Lorsque le glycocolle a été chauffé au sein de la glycérine pendant un nombre d'heures suffisant pour que le départ de l'eau soit total et que la masse ait pris une coloration d'un brun noir si intense que l'œil ne peut plus y reconnaître de changements, cette masse ne contient, en fait de produits de transformation du glycocolle, pas autre chose que la cyclo-glycyl-glycine 2.5.diacipipérazine), la matière brune, et l'anhydride « corné ».

Mais, en examinant la masse avant que la réaction soit complète, vers les heures où elle commence à brunir fortement, j'ai constaté que cette masse est intégralement soluble dans l'eau, sans le moindre résidu d'anhydride « corné », et j'ai découvert que la solution donne avec une intensité tout à fait remarquable la *réaction du biuret*, d'une magnifique teinte rose carmin.

Après une série de tentatives, se heurtant à des difficultés dont on verra tout à l'heure les causes, j'ai réussi à isoler à l'état de pureté parfaite la substance biurétique soluble dans l'eau, et à lui reconnaître, en toute certitude, la constitution d'un tétrapeptide, la *triglycyl-glycine*.



Le mode d'isolement et les caractères de ce corps seront décrits en détail dans la suite du présent travail.

Lorsque le processus d'anhydrisation se poursuit, la triglycyl-glycine disparaît peu à peu, et la solution du produit perd la propriété de fournir la réaction du biuret. C'est précisément à l'époque de cette disparition de la triglycyl-glycine qu'apparaissent les granulations insolubles d'anhydride « corné », et l'on verra plus loin les renseignements qu'apporte ce phénomène sur la structure de l'anhydride « corné ». Dérivant de la triglycyl-glycine, c'est-à-dire d'un tétrapeptide, sa molécule ne peut être formée que de 4 ou de n fois 4 groupements glycyloxy : on discutera plus loin cette constitution.

Formation secondaire d'une substance biurétique insoluble : pentaglycyl-glycine. — L'une des raisons qui m'ont le plus gêné et retardé, dans mes recherches pour élucider le mécanisme de condensation du glycocolle au sein de la glycérine, est le fait d'une réaction secondaire, extrêmement intéressante, que subit la triglycyl-glycine au cours des manipulations nécessitées par son isolement.

Dans ces recherches, j'évitais de mettre en œuvre des réactifs énergiques, tels que les acides ou les alcalis, capables de compliquer le problème en produisant secondairement des condensations ou des ruptures de chaînes,

et je me bornais aux simples agents de dissolution, moins dangereux à cet égard, tels que l'alcool et l'eau.

En particulier, je me contentais de cristallisations fractionnées dans l'eau, pour tenter d'isoler, de l'excès éventuel de glycocolle, et de la cyclo-glycyl-glycine formée, la substance biurétique soluble que je devais ultérieurement reconnaître comme la triglycyl-glycine.

Mais je n'ai pas tardé à m'apercevoir que cette dissolution de la substance biurétique dans l'eau chaude, qui se faisait au début avec facilité dans quelques centimètres cubes, exigeait à chaque redissolution un volume plus considérable, à tel point qu'elle nécessitait finalement des litres d'eau bouillante. Encore ne réussissait-on pas à redissoudre la totalité de la masse, et n'y parvenait-on que par l'addition d'ammoniaque à l'eau bouillante.

Il m'a donc fallu conclure que, par le séjour en solution aqueuse chaude, la substance biurétique soluble se transforme peu à peu en une autre *substance biurétique insoluble* ou si difficilement soluble qu'on peut la considérer comme pratiquement insoluble. Cette substance est, disons-nous, biurétique elle aussi, car lorsqu'on a réussi à la redissoudre par addition d'un peu d'ammoniaque à l'eau bouillante, l'addition d'une trace d'un composé cuivrique développe une magnifique coloration rose carmin comme dans le cas de la substance biurétique soluble. Or la substance insoluble n'a pas été altérée dans sa constitution par le fait de la dissolution à l'aide de l'ammoniaque, car la neutralisation par l'acide acétique la reprécipite inaltérée, en épais flocons blancs amorphes, précipitation qui rappelle à s'y méprendre celle de la caséine et d'autres protéides naturels.

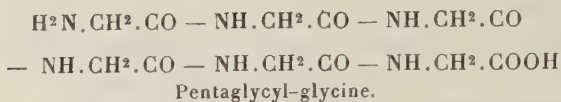
Lorsque, dans les tentatives d'isolement de la substance biurétique soluble (triglycyl-glycine), on éliminait par filtration la substance rebelle à la dissolution, et qu'on avait ainsi obtenu une solution chaude bien lim-

pide dont on espérait enfin rester maître, il suffisait de maintenir chaude pendant quelque temps cette solution limpide, pour y voir naître et s'accroître peu à peu les flocons blancs de substance biurétique insoluble, comme si l'on assistait à la coagulation d'un liquide albumineux.

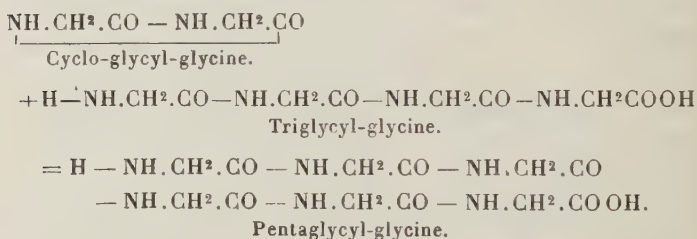
Cependant je me suis aperçu que ce processus d'insolubilisation n'était pas illimité, et qu'après avoir répété un assez grand nombre de fois la redissolution de la masse biurétique et l'élimination par le filtre des flocons indissous, on pouvait, dans certains cas, conserver encore une solution bien limpide fortement biurétique, ne donnant plus de flocons insolubles par séjour sur le bain-marie bouillant. Or j'ai remarqué qu'à ce moment la solution avait cessé de renfermer de la cyclo-glycyl-glycine (2.5.diacipipérazine), dont il était désormais impossible d'extraire la moindre parcelle par fractionnement, soit dans l'eau, soit dans l'alcool à divers degrés de concentration. Au contraire, tant que les solutions biurétiques étaient susceptibles de coagulation, il suffisait de les précipiter par 3-4 volumes d'alcool fort, et d'évaporer l'alcool surnageant, pour en obtenir des cristaux de cyclo-glycyl-glycine (2.5.diacipipérazine).

Il fallait donc penser que la cyclo-glycyl-glycine (2.5.diacipipérazine) intervenait de quelque manière dans la transformation de la substance biurétique soluble (triglycyl-glycine) en substance biurétique insoluble. La première idée qui se présente à l'esprit est celle d'une combinaison de ces deux corps; et l'hypothèse la plus simple, celle d'une combinaison molécule à molécule, conduit à envisager la possibilité d'une association de six groupements glycyliques, quatre d'entre eux étant apportés par la triglycyl-glycine, et les deux autres par la cyclo-glycyl-glycine (2.5.diacipipérazine). Or, lorsque l'expérience acquise dans ces manipulations m'a permis de préparer à l'état de pureté parfaite des échantillons

suffisants de la substance biurétique insoluble, les analyses centésimales m'ont fourni précisément, et avec rigueur, les chiffres répondant à un hexapeptide, la *pentaglycyl-glycine* :



On doit donc admettre que, en présence de la triglycyl-glycine, l'ébullition de la cyclo-glycyl-glycine (2.5.diacipipérazine) au sein de l'eau détermine l'ouverture de l'anneau, et que la chaîne diglycylique ainsi libérée s'unit avec la chaîne tétrapeptidique de la triglycyl-glycine, d'après le schéma suivant :



La condensation aurait lieu ici, sans déshydratation, par addition directe. Nous discuterons plus loin cette question.

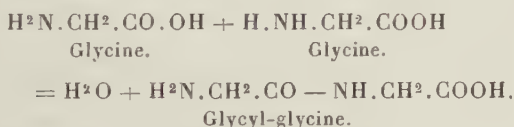
Les caractères de la pentaglycyl-glycine formée seront décrits ultérieurement.

Recherche de la glycyl-glycine au début de la condensation. — La condensation du glyocolle au sein de la glycérine se poursuit donc, comme on l'aperçoit déjà, et comme j'en donnerai par la suite la démonstration quantitative, suivant deux modes simultanés. L'un, fondamental au point de vue quantitatif, aboutit à l'anhydride cyclique bimoléculaire (2.5.diacipipérazine),

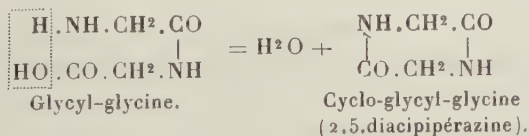
puis à la matière brune. L'autre, secondaire au point de vue quantitatif, mais fort intéressant au point de vue mécanique en même temps que par les suggestions précieuses qu'il offre à la chimie biologique, passe par un peptide tétraglycylique en chaîne ouverte, la triglycyl-glycine, pour aboutir à un anhydride complet à cycle tétraglycylique ou octoglycylique, l'anhydride « corné ».

Je me suis donc demandé si la diacipipérazine et la triglycyl-glycine étaient bien respectivement, chacune pour sa série, le produit de condensation initial, dérivant sans intermédiaire du glycocolle lui-même, ou si elles ne seraient pas précédées l'une et l'autre d'un intermédiaire, qui pourrait être le même pour les deux séries, la *glycyl-glycine*.

S'il en était ainsi, il y aurait donc d'abord union de 2^{mol} de glycine, par perte de H²O, en 1^{mol} de glycyl-glycine :

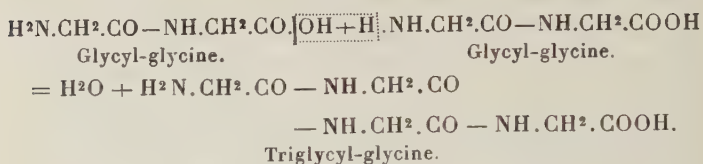


Puis la glycyl-glycine subirait à son tour une condensation. Dans le cas d'une anhydrisation endogène, la molécule de la glycyl-glycine se cycliserait en formant la cyclo-glycyl-glycine (2.5. diacipipérazine) :



Si au contraire la glycyl-glycine subissait une condensation par anhydrisation exogène, empruntant à une autre molécule de glycyl-glycine une partie de la molécule

d'eau éliminée, il se formerait la triglycyl-glycine :



Pour élucider dans tous ses détails, et dès ses débuts, le mécanisme de la réaction, il était donc intéressant de chercher si l'on pourrait révéler l'existence transitoire de la glycyl-glycine dans les premières phases de cette réaction. Cette recherche n'a donné aucun résultat positif ⁽¹⁾.

Difficultés d'isolement et d'étude des produits de la réaction. — La séparation des divers produits de la réaction se trouve donc compliquée par des conditions d'instabilité, qui laissent évoluer des réactions secondaires au cours des fractionnements, même lorsqu'on n'emploie d'autres réactifs que l'alcool et l'eau. Il est assez délicat d'obtenir à l'état de pureté parfaite des échantillons de ces diverses substances, dont certaines ont tendance à se transformer les unes dans les autres au cours même de la préparation : on risque d'aboutir à des échantillons mêlés d'une proportion plus ou moins forte des substances voisines.

Cependant l'étude de ces substances exige des échantillons d'une pureté très rigoureuse. Même quand on est en possession de ces échantillons purs, il faut demander aux analyses le maximum de précision dont soient capables les méthodes actuelles, car lorsqu'on étudie l'enchaînement progressif des molécules de glycine, dès qu'on

⁽¹⁾ Voir L.-C. MAILLARD, *Genèse des matières protéiques et des matières humiques*, p. 93-110. Paris, Masson et C^{ie}, 1913.

s'élève un peu dans la série, la composition centésimale des chaînes glycyliques ne présente d'un terme à l'autre que des variations extrêmement faibles. Une erreur minime dans la détermination du carbone ou de l'azote, et qui serait parfaitement acceptable dans d'autres recherches, ne saurait être tolérée ici, parce qu'elle atteindrait très vite une grandeur suffisante pour induire en erreur sur le *rang* du corps étudié dans la série des condensations successives. Il suffit, pour s'en rendre compte, de jeter un coup d'œil sur le Tableau suivant :

Enchainement progressif des molécules de glycine.

Composition centésimale des divers termes.

Termes successifs.	Poids moléculaire.	Pour 100.		
		C.	H.	N.
1. Glycine	M = 75	32,00	6,67	18,67
2. Glycyl-glycine	M = 132	36,36	6,06	21,21
3. Diglycyl-glycine	M = 189	38,10	5,82	22,22
4. Triglycyl-glycine	M = 246	39,02	5,69	22,76
5. Tétraglycyl-glycine	M = 303	39,60	5,61	23,10
6. Pentaglycyl-glycine	M = 360	40,00	5,56	23,33
7. Hexaglycyl-glycine	M = 417	40,29	5,52	23,50
8. Heptaglycyl-glycine	M = 474	40,51	5,49	23,63
.....				
n. Cyclo-glycyl-glycines. M = (114) ⁿ		42,11	5,26	24,55
(2.5.diacipipérazine)				
(anhydride « corné »)				
(etc., etc.)				

On peut voir par exemple, qu'en passant de l'hepta-peptide à l'octopeptide, on n'a plus qu'une variation de 0,22 pour 100 en carbone et de 0,13 pour 100 en azote, c'est-à-dire que l'analyse centésimale doit ici s'avouer impuissante à déterminer la formule. Pour les termes moins élevés, elle peut encore rendre des services, mais à la double condition d'être très précise et de porter sur des corps purs. La présence possible d'une petite pro-

portion d'homologues étrangers crée donc de grandes difficultés.

D'autre part, les corps biurétiques dont il s'agit ne se forment qu'en petite quantité, et la réunion d'échantillons suffisants pour l'étude est assez longue.

Le caractère amorphe et colloïde de certains d'entre eux, le volume considérable qu'occupe un poids insignifiant de flocons précipités, sont peu faits pour faciliter les purifications et autres manipulations.

La ténacité avec laquelle ces polypeptides retiennent l'eau oblige à prêter une attention particulière à leur dessiccation en vue de l'analyse. Enfin cette analyse elle-même n'est pas commode, à cause de la résistance des corps à la combustion : dans le dosage du carbone on arrive, grâce au courant d'oxygène, à détruire la totalité de la substance et à obtenir des chiffres satisfaisants; mais, dans le dosage de l'azote par la méthode Dumas, on a souvent de petits déficits d'azote, dus à la destruction incomplète de quelques parcelles, malgré le soin apporté à répartir très finement la substance dans une longue colonne d'oxyde de cuivre.

Pour ces diverses raisons, il a fallu un temps assez considérable, et un assez grand nombre d'expériences préliminaires, avant de posséder la solution du problème et d'en établir les divers points sur des bases définitives.

En présence des divers produits de condensation du du glyocolle, j'ai tenu à déterminer leur constitution par des considérations purement intrinsèques, indépendamment de toute idée préconçue et de toute analogie puisée dans les documents bibliographiques. Or il s'est trouvé que l'une de ces substances, la triglycyl-glycine, est précisément identique au tétrapeptide qui sert de substratum à une substance très intéressante découverte dès 1883 par Th. Curtius et dont la nature l'a longtemps intrigué.

Th. Curtius ⁽¹⁾ avait constaté que le glycinate d'éthyle, libéré de son chlorhydrate, s'altère très rapidement, surtout en présence d'un peu d'eau, et se transforme en deux corps dont l'un est l'anhydride du glyocolle (2.5. diacipipérazine), l'autre un corps basique fournissant avec une intensité remarquable la réaction du biuret. Mais la nature de cette base biurétique, « Biurethase », n'avait pu être déterminée, ni par Th. Curtius ⁽¹⁾ en 1883, ni par Th. Curtius et Fr. Goebel ⁽²⁾ en 1888, ni par L. Lilienfeld ⁽³⁾ en 1894, ni par M. Schwarzschild ⁽⁴⁾ en 1903; et c'est seulement en 1904, 21 ans après la découverte du corps, que Th. Curtius ⁽⁵⁾ réussit à reconnaître la constitution de sa « Biurethase ». Elle n'est autre que le *triglycyl-glycinate d'éthyle* :



Base biurétique de Curtius.

Triglycyl-glycinate d'éthyle.

Encore l'auteur n'est-il parvenu à établir cette constitution qu'au prix de « recherches souvent très pénibles et délicates » et grâce à « l'habileté expérimentale distinguée » de son assistant O. Gumlich.

La base biurétique de Th. Curtius est donc l'éther éthylique de cette triglycyl-glycine que j'ai moi-même

⁽¹⁾ Th. CURTIUS, *Ueber das Glycocolle*. (Vorläufige Mittheilung) (*Ber. d. d. chem. Ges.*, t. XVI, 1883, p. 753).

⁽²⁾ Th. CURTIUS und Fr. GOEBEL, *Ueber Glycocolleäther* [*Journ. f. prakt. Chem* (N. F.), t. XXXVII, 1888, p. 150].

⁽³⁾ L. LILIENFELD, *Ueber proteinähnliche Substanzen* (*Dubois-Reymond's Archiv f. Physiol.*, 1894, p. 383). — L. LILIENFELD (und A. WOLKOWICZ), *Zur Chemie der Eiweisskörper* (*Dubois-Reymond's Archiv f. Physiol.*, 1894, p. 555).

⁽⁴⁾ M. SCHWARZSCHILD, *Ueber die Wirkungsweise des Trypsins* (*Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. IV, 1903, p. 155).

⁽⁵⁾ Th. CURTIUS (und O. GUMLICH), *Ueber die freiwillige Zersetzung des Glycocollestere* (*Ber. d. d. chem. Ges.*, t. XXXVII, 1904, p. 1284).

découverte à l'état libre dans les produits d'anhydrisation du glycocolle : les difficultés que j'ai rencontrées dans l'étude de la triglycyl-glycine sont du même ordre que celles auxquelles s'est heurté Th. Curtius au sujet de sa base.

En outre, en étudiant la « Biuretbase », Th. Curtius et Fr. Goebel ⁽¹⁾, de même que L. Lilienfeld ⁽²⁾, ont eu entre les mains les *flocons amorphes et gélatineux d'une substance insoluble*, formée par altération de la Biuretbase au sein de ses solutions, et où l'on reconnaîtra la pentaglycyl-glycine caractérisée par moi comme produit d'une combinaison secondaire de la triglycyl-glycine avec la 2.5.diacipipérazine. Or ces savants n'avaient pu apporter aucun éclaircissement sur la nature de cette substance : peut-être avaient-ils reculé devant les difficultés pratiques de son étude.

Enfin, E. Fischer lui aussi s'est heurté à des difficultés techniques sérieuses lorsqu'il a rencontré les polypeptides que j'ai moi-même retrouvés par ma méthode personnelle. C'est en 1904 qu'il a observé ⁽³⁾ la condensation du diglycyl-glycinate d'éthyle : si l'on chauffe à 110° pendant plusieurs heures cet éther de tripeptide, une notable partie se transforme en produits plus compliqués qui donnent la réaction du biuret. « Malheureusement, écrit E. Fischer ⁽⁴⁾, leur purification était assez pénible, et exigeait tant de matériel que j'ai dû remettre

⁽¹⁾ Th. CURTIUS und Fr. GOEBEL, *Ueber Glycocollläther* [Journ. f. prakt. Chem. (N. F.), t. XXXVII, 1888, p. 150].

⁽²⁾ L. LILIENFELD, *Ueber proteinähnliche Substanzen* (Dubois-Reymond's Archiv f. Physiol., 1894, p. 383). — L. LILIENFELD (und A. WOLKOWICZ), *Zur Chemie des Eiweisskörper* (Dubois-Reymond's Archiv f. Physiol., 1894, p. 555).

⁽³⁾ E. FISCHER, *Synthese von Polypeptiden* (II) (Ber. d. d. chem. Ges., t. XXXVII, 1904, p. 2486).

⁽⁴⁾ E. FISCHER, *Synthese von Polypeptiden* (III) (Ber. d. d. chem. Ges., t. XXXIX, 1906, p. 453).

à plus tard leur étude approfondie. » Ce n'est que deux ans plus tard qu'il a pu élucider la question par l'emploi de l'éther *méthylque* de la diglycyl-glycine, plus propice que l'éther éthylique, et trouver parmi les produits de condensation la pentaglycyl-glycine.

L'opinion de E. Fischer sur le triglycyl-glycinate d'éthyle (Biurethbase de Th. Curtius) n'a d'ailleurs pas été plus facile à fixer. En 1903, au moment où M. Schwarzschild ⁽¹⁾ venait d'étudier l'action de la trypsine sur la Biurethbase, on voit E. Fischer et P. Bergell ⁽²⁾ écrire textuellement : « Qu'une substance de ce genre... soit constituée d'une manière analogue aux substances protéiques et aux peptones, nous ne le tenons pas un seul instant pour vraisemblable. En tout cas sa structure n'est rien moins qu'expliquée, et puisque la glycylglycine, comme nous l'avons montré ci-dessus, n'est pas dédoublée par la trypsine, cette circonstance parle justement plutôt pour une différence structurale entre les polypeptides et la base de Curtius. » C'est en 1906 seulement que E. Fischer ⁽³⁾, après avoir préparé facilement en état de pureté le triglycyl-glycinate de méthyle, a pu se convaincre définitivement de l'identité de la base de Th. Curtius avec le triglycyl-glycinate d'éthyle, qui toutefois est stable à 100° et ne saurait fournir à lui seul la substance amorphe obtenue par Th. Curtius dans le chauffage de ses échantillons incomplètement purs.

Si l'on songe au temps et au labeur qu'a coûtés l'identification de la base de Th. Curtius, équivalente à la tri-

(1) M. SCHWARZSCHILD, *Ueber die Wirkungsweise des Trypsins* (*Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. IV, 1903, p. 155).

(2) E. FISCHER und P. BERGELL, *Ueber die Derivate einiger Dipeptide und ihr Verhalten gegen Pankreasfermente* (*Ber. d. d. chem. Ges.*, t. XXXVI, 1903, p. 2592).

(3) E. FISCHER, *Synthese von Polypeptiden* (XV) (*Ber. d. d. chem. Ges.*, t. XXXIX, 1906, p. 2893).

glycyl-glycine déterminée par moi; si l'on songe que les flocons amorphes identiques à ma pentaglycyl-glycine n'avaient pu être identifiés par les chimistes qui les avaient vus avant moi; si l'on songe aux embarras et aux hésitations du maître E. Fischer; si l'on songe qu'après la séparation et l'étude des corps mélangés intimement, il m'a fallu mesurer quantitativement la marche horaire des diverses réactions de passage des uns aux autres : peut-être voudra-t-on bien penser que les résultats actuels de mon travail, pour simples qu'ils puissent être en apparence, n'en ont pas moins exigé, pour leur acquisition et leur établissement sur des preuves solides, un temps assez considérable. De là vient que leur publication ne peut voir le jour qu'après un certain nombre d'années de recherches.

Mon intention n'est point de relater ici toute la série des expériences successives par lesquelles j'ai pu élucider peu à peu les divers points du problème. J'indiquerai seulement, dans les Chapitres qui vont suivre, les procédés qui permettent, à l'heure actuelle, d'isoler assez facilement les différents produits, primaires ou secondaires, de la condensation du glyocolle par chauffage au sein de la glycérine, ainsi que les déterminations par lesquelles j'ai établi l'identité de ces substances et leurs principales propriétés.

II. — PRODUITS DE CONDENSATION DU GLYCOLLE : CYCLO-GLYCYL-GLYCINE (2.5. DIACIPIPÉRAZINE).

Préparation de la cyclo-glycyl-glycine (2.5.diacipipérazine). — La préparation de la cyclo-glycyl-glycine est devenue très facile par mon procédé, plus simple que les procédés antérieurs, tout au moins si l'on dispose, comme point de départ, du glyocolle lui-même.

Lorsqu'on veut obtenir la cyclo-glycyl-glycine (2.5. diacipipérazine) pure le plus simplement possible, et sans

avoir à se préoccuper de l'élimination d'une trace de triglycyl-glycine éventuelle (le procédé au glycinate d'éthyle introduit lui aussi dans le produit un peu de triglycyl-glycinate d'éthyle), on opère ainsi. Le glycocolle placé dans un vase cylindrique est dissous dans le minimum d'eau bouillante, puis additionné d'un excès (4 parties) de bonne glycérine pure du commerce, et le vase est placé dans une étuve à air. On chauffe l'étuve et l'on maintient ensuite sa température entre 170° et 175° , soit à l'aide d'un régulateur automatique, soit tout simplement en manœuvrant de temps en temps le robinet de gaz, ce qui ne demande qu'une surveillance insignifiante. A partir du moment où le mélange a pris une teinte brun noir accentuée, on le maintient encore à 170° - 175° pendant une ou plusieurs heures, temps qui varie naturellement avec la forme du vase, le volume du liquide et sa surface. Si l'on veut s'assurer que la triglycyl-glycine formée en petite quantité dans les premières phases de la condensation a maintenant disparu (par cyclisation en anhydride polyglycylique) et ne pourra venir souiller le produit, il suffit d'essayer sur quelques gouttes du mélange sirupeux la réaction du biuret.

Quand toute réaction biurétique a disparu, on laisse refroidir le mélange, qui se prend généralement bientôt en un magma plus ou moins épais, rempli de petits cristaux. On lave ces cristaux avec un peu d'alcool absolu (ou simplement avec de l'alcool à 96°) qu'on décante et renouvelle plusieurs fois. L'alcool dissout la glycérine, et laisse la majeure partie de la cyclo-glycyl-glycine. On dissout alors le résidu cristallin dans l'eau bouillante, laisse digérer avec un peu de noir animal qui fixe la majeure partie de la matière brune, filtre, concentre au bain-marie jusqu'à cristallisation commençante, et refroidit rapidement en agitant. Les cristaux sont d'emblée presque complètement purs, à part une légère teinte

jaunâtre, provenant d'une trace impondérable de matière colorante que les recristallisations dans l'eau éliminent difficilement. Pour avoir tout à fait blancs les cristaux de la cyclo-glycyl-glycine (2.5.diacipipérazine), il convient de les redissoudre dans un peu d'eau bouillante, ajouter 3-4 volumes d'alcool fort et refroidir en agitant.

On peut obtenir aussi la cyclo-glycyl-glycine en fractionnant les produits de la condensation *incomplète* du glycocolle au sein de la glycérine. L'opération est ici plus longue et je ne la recommande pas comme une préparation pratique de la 2.5.diacipipérazine; elle m'a néanmoins fourni de grandes quantités de ce corps comme produit accessoire de mes recherches sur la triglycyl-glycine.

Analyse. — Les chiffres concordent bien avec la formule $C^4H^6N^2O^2$.

		Trouvé.	
C.....	42,11	41,79	42,17
H.....	5,26	5,71	5,58
N.....	24,56	24,55	24,52

Propriétés de la cyclo-glycyl-glycine. — La substance isolée dans mes recherches est obtenue en petits cristaux par cristallisation rapide de la solution aqueuse; l'évaporation lente abandonne les tablettes plates décrites par Th. Curtius et Fr. Goebel ⁽¹⁾. Précipitée par addition d'alcool à la solution aqueuse, elle est habituellement en petits cristaux aciculaires; sublimée, elle se condense en petites aiguilles extrêmement fines d'un blanc de neige.

Chauffée sur le bloc Maquenne, elle commence à montrer des indices de décomposition dès 210°-220° et brunit peu à peu. A 250° elle noircit nettement, et vers 260° elle

(1) Th. CURTIUS und Fr. GOEBEL, *Ueber Glycocolläther* [*Journ. f. prakt. Chem.* (N. F.), t. XXXVII, 1888, p. 150].

disparaît en donnant des vapeurs blanches et un sublimé de fines aiguilles, mais elle ne fond pas. Chauffée rapidement dans un petit tube ou sur la lame de platine, la substance fond en un liquide incolore, puis charbonne en partie en donnant les vapeurs blanches et le sublimé. Il reste un charbon assez résistant, léger et volumineux, mais moins boursofflé cependant que celui du glycocolle. Les vapeurs de la cyclo-glycyl-glycine ont une odeur aromatique particulière, qui rappelle celle de la pyridine mais s'en distingue nettement et se reconnaît aisément.

La cyclo-glycyl-glycine est facilement soluble dans l'eau chaude, mais beaucoup moins dans l'eau froide. Elle est presque insoluble dans l'alcool fort, et une solution aqueuse concentrée précipite d'abondants cristaux lorsqu'on l'additionne d'alcool; cependant, dans ces conditions, la liqueur alcoolique faible (70°-80°) conserve en solution une quantité de cyclo-glycyl-glycine de l'ordre de 5^g-10^g par litre environ.

La solution aqueuse est neutre au tournesol. Elle *ne donne pas la réaction du biuret*, et à l'ébullition *ne dissout pas trace d'oxyde de cuivre* précipité et lavé, ceci conformément aux données de Th. Curtius et F. Goebel ⁽¹⁾, et de L. Balbiano ⁽²⁾.

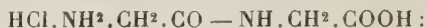
En faisant bouillir un petit échantillon du corps cristallisé obtenu par anhydrisation au sein de la glycérine, pendant un quart d'heure avec H⁺SO⁴ à 5 pour 100, puis en présence d'un léger excès de BaCO³, et filtrant chaud, on obtient une solution qui dissout maintenant en abondance l'oxyde de cuivre. Le liquide bleu foncé fournit, par concentration ou par addition d'alcool, les aiguilles bleues du glycocollate de cuivre. Il s'agissait donc bien

⁽¹⁾ Th. CURTIUS und Fr. GOEBEL, *Ueber Glycocolläther* [Journ. f. prakt. Chem. (N. F.), t. XXXVII, 1888, p. 150].

⁽²⁾ L. BALBIANO, *Sopra una nuova anidride della glicocolla* (Gazz. chim. ital., t. XXXII, 1, 1902, p. 410).

d'un anhydride du glycocolle : l'hydrolyse a régénéré l'acide aminé.

Combinaisons prétendues de la 2.5.diacipipérazine. — On sait que la 2.5.diacipipérazine ne possède pas de caractère basique suffisant pour former avec les acides des sels stables en présence de l'eau ou de l'alcool, ainsi qu'il résulte des travaux de E. Fischer et E. Fourneau ⁽¹⁾. Ces auteurs ont montré que le prétendu « chlorhydrate de glycinanhydride » obtenu par Th. Curtius et Fr. Goebel en faisant bouillir l'anhydride avec HCl concentré et recristallisant dans l'alcool, n'est pas autre chose que le *chlorhydrate de glycyl-glycine*



l'action de HCl chaud a provoqué l'ouverture de l'anneau pipérazique. J'ai répété naturellement la même constatation.

De plus, j'ai eu à étudier personnellement la question du chloroplatinate, étant à la recherche de combinaisons cristallisées qui permettent de retrouver et de différencier, par l'observation microscopique, la cyclo-glycyl-glycine, la glycyl-glycine, la triglycyl-glycine, susceptibles de se trouver en mélange dans divers produits de réaction, accompagnées ou non de glycocolle, etc. Mes tentatives dans cette voie ont échoué complètement, pour cette raison que je n'ai jamais pu obtenir le moindre chloroplatinate authentique de cyclo-glycyl-glycine, tous les essais fournissant au contraire, avec la plus grande facilité, le *chloroplatinate de glycyl-glycine*



Lorsqu'on tente de préparer le chloroplatinate de 2.5.diaci-

⁽¹⁾ E. FISCHER und E. FOURNEAU, *Ueber einige Derivate des Glykocolls* (Ber. d. d. chem. Ges., t. XXXIV, 1901, p. 2868).

pipérazine, l'anneau pipérazique s'ouvre donc comme dans le cas du chlorhydrate.

J'ai constaté d'abord que la cyclo-glycyl-glycine ne fixe pas l'acide chloroplatinique : si au mélange on ajoute de l'alcool pour favoriser la cristallisation du chloroplatinate cherché, on obtient bien un précipité cristallin, mais formé de la cyclo-glycyl-glycine seule.

L'expérience a sa contre-partie. Les cristaux de cyclo-glycyl-glycine qui ont été ainsi séparés de la solution chloroplatinique sont redissous dans l'eau chaude, et leur solution étendue d'eau froide jusqu'à un volume tel qu'elle ne cristallise pas par refroidissement; on y ajoute alors l'eau-mère chloroplatinique, et l'on abandonne le tout dans un large cristalliseur, dans le vide sur H^2SO^4 . Cette fois on n'observe plus la séparation du moindre cristal de cyclo-glycyl-glycine, mais au bout de 2-3 jours on voit apparaître des cristaux rouge orangé dont certains deviennent énormes (1^{cm} - 2^{cm} de diamètre), et où il est facile de reconnaître les cristaux « gros comme des noisettes » décrits par Th. Curtius et Fr. Goebel ⁽¹⁾, qui leur attribuaient la formule



Il s'est donc maintenant formé un chloroplatinate *après séjour prolongé en milieu chlorhydrique*.

Mais j'ai constaté ⁽²⁾ que ce corps répond à la formule



	Calculé.	Trouvé.	
Pt.....	27,46	27,44	27,49
N.....	7,89	7,86	7,85
H ² O.....	5,07	4,98	5,14

⁽¹⁾ *Journ. f. prakt. Chem.* (N. F.) t. XXXVII, p. 178.

⁽²⁾ Voir L.-C. MAILLARD, *Genèse des matières protéiques et des matières humiques*, p. 86-92. Paris, Masson et C^{ie}, 1913.

Les deux molécules d'eau de cristallisation, qui résistent à la dessiccation dans le vide sur H^2SO^4 , s'échappent à 110^0 . Si l'on chauffe à 120^0 , une nouvelle perte d'eau a lieu : c'est alors de l'eau organique empruntée à la molécule de glycyl-glycine, et la substance est décomposée définitivement.

Le chloroplatinate obtenu à partir de la cyclo-glycyl-glycine est rigoureusement identique, par la composition, les propriétés, la forme des cristaux, au *chloroplatinate de glycyl-glycine* obtenu à partir de la glycyl-glycine elle-même, et que j'ai préparé pour contrôle ⁽¹⁾.

III. — PRODUITS DE CONDENSATION DU GLYCOCOLLE : TRIGLYCYL-GLYCINE.

Préparation de la triglycyl-glycine. — Dans un petit vase cylindrique en tôle émaillée, on place 100^g de glycolle pur, qu'on chauffe au bain-marie en ajoutant avec ménagement de l'eau bouillante jusqu'à dissolution totale. On verse alors 250^g de bonne glycérine commerciale à 30° B., on mélange et l'on place le vase dans une étuve à air déjà chauffée vers 100°-120°. On élève la température progressivement pour ne pas risquer un dégagement tumultueux de vapeur d'eau, puis on maintient la température à 170°-175°. Tant que le mélange ne brunit pas, il est inutile de faire des essais. Lorsqu'il commence à brunir, on suit sur des prises d'essai le développement de la substance biurétique : le maximum est atteint lorsque le mélange chaud offre une certaine teinte rouge acajou qui peut servir de guide lorsqu'on a l'habitude de la réaction. On laisse alors refroidir.

Le mélange refroidi est introduit dans un flacon de 5^l, au moyen du délayage par l'alcool, qu'on emploie à la

⁽¹⁾ Voir L.-C. MAILLARD, *Genèse des matières protéiques et des matières humiques*, p. 93-110.

dose totale de 3^l à 4^l. On agite bien, puis on laisse reposer, dans un lieu froid si possible; on a intérêt à prolonger le repos plusieurs jours, ce qui augmente la masse des flocons de triglycyl-glycine précipitée.

On décante la majeure partie de l'alcool glycérimé, on introduit le sédiment dans des tubes de centrifugeuse qu'il ne quittera plus, et l'on centrifuge pour éliminer autant que possible l'alcool glycérimé. Le culot de centrifugation est bien remis en suspension dans de l'alcool à 80°, dont on remplit les tubes : ceux-ci, disposés dans un panier métallique, sont plongés dans une marmite d'eau chauffée sur un réchaud où on les laisse digérer 20-30 minutes, en ayant soin d'attendre, vers la fin, l'ébullition de l'alcool à 80°. Pendant ce temps on remet plusieurs fois en suspension le dépôt, à l'aide d'une baguette. L'alcool à 80° bouillant dissout une assez forte quantité de cyclo-glycyl-glycine, mais aussi une quantité de triglycyl-glycine qui n'est pas négligeable et qu'il ne faut pas perdre. Si on laisse refroidir le liquide, la majeure partie de cette triglycyl-glycine se dépose en flocons, qui rejoignent le résidu insoluble, mais en même temps cristallise une assez forte quantité de cyclo-glycyl-glycine qui viendra à nouveau souiller le dépôt.

Pour accélérer la séparation, il est bon d'employer le tour de main suivant : quand la matière a suffisamment digéré dans l'alcool à 80° bouillant, on a soin de ne pas laisser refroidir, mais on centrifuge aussitôt et l'on décante le liquide alcoolique tout chaud. On est sûr ainsi d'enlever d'un seul coup une grande quantité de cyclo-glycyl-glycine. Pour récupérer la triglycyl-glycine dissoute en quantité appréciable dans l'alcool à 80° chaud, on refroidit le mieux possible la solution alcoolique décantée : le lendemain on trouve la triglycyl-glycine précipitée en légers flocons en suspension dans le liquide, tandis que les cristaux de la cyclo-glycyl-glycine tapissent les parois

du vase; on peut, sans les détacher, verser le liquide trouble contenant les flocons de triglycyl-glycine et se servir de ce liquide pour un nouvel épuisement du culot de centrifugation.

On fait ainsi une série de digestions dans l'alcool à 80° bouillant et de centrifugations : bientôt la totalité de la cyclo-glycyl-glycine a passé dans les lavages. Pour s'assurer que le résidu en est bien exempt, on prélève une parcelle qu'on dissout dans un peu d'eau chaude et dont on évapore des gouttes sur lames. Il est très facile, au microscope, de reconnaître s'il existe ou non, à côté de la triglycyl-glycine, les feuillettes caractéristiques de la cyclo-glycyl-glycine.

Les lavages par l'alcool à 80° doivent être poursuivis jusqu'à élimination *complète* de la cyclo-glycyl-glycine. On peut alors reprendre le résidu par l'eau chaude, qui dissout aisément la triglycyl-glycine et laisse indissoute la cyclo-polyglycyl-glycine qui l'accompagne généralement en quantité plus ou moins grande; une dernière centrifugation sépare les deux corps. La solution aqueuse de triglycyl-glycine est décolorée par digestion au bain-marie avec un peu de noir animal, puis concentrée jusqu'à cristallisation, et donne par refroidissement la substance pure.

Constitution de la substance biurétique. — Dans les pages qui précèdent, la substance biurétique soluble a été désignée d'avance, pour la facilité du langage, sous le nom de triglycyl-glycine; reste à justifier cette détermination.

1° La substance, donnant la réaction du biuret, doit être constituée par plusieurs fragments moléculaires dans l'union desquels *intervient le chaînon double* ($—CO—NH—$).

2° La substance, ne fournissant d'autre produit d'hy-

drolyse que du glycocolle, doit être *constituée exclusivement par des groupements glycyliques* unis entre eux par voie de déshydratation.

3° La substance biurétique est formée de groupements glycyliques *unis en chaîne ouverte*. Nous en trouvons la preuve dans sa faculté de dissoudre l'oxyde de cuivre, ce qui paraît exiger pour la chaîne des extrémités libres, sans qu'il soit besoin de savoir si Cu se fixe sur le carboxyle ou sur l'aminogène. On sait en effet que la cyclo-glycyl-glycine est incapable de fixer le cuivre, qui se fixe au contraire, soit sur le glycocolle, soit sur la glycyl-glycine à extrémités libres.

4° Reste à établir le *rang, supérieur à 2* (la glycyl-glycine n'étant pas biurétique), de la chaîne ouverte de glycyliques qui constitue la substance. J'ai eu recours dans ce but à l'analyse centésimale.

Analyse centésimale. — Le dosage du carbone et de l'hydrogène a été exécuté sur deux échantillons différents :

I. Substance, 0^g,3017; CO², 0^g,4308; H²O, 0^g,1621. C = 38,94 pour 100; H = 5,97 pour 100.

II. Substance, 0^g,2529; CO², 0^g,3609; H²O, 0^g,1390. C = 38,91 pour 100; H = 6,09 pour 100.

Peut-on, d'après les déterminations du carbone et de l'hydrogène, situer la substance dans la série des chaînes ouvertes polyglycyliques de longueur croissante? Reportons-nous au Tableau de la composition centésimale de ces chaînes :

		C.	H.	N.
Glycine.....	M = 75	32,00	6,67	18,67
Glycyl-glycine.....	M = 132	36,36	6,06	21,21
Diglycyl-glycine.....	M = 189	38,10	5,82	22,22
Triglycyl-glycine.....	M = 246	39,02	5,69	22,76
Tétraglycyl-glycine.....	M = 303	39,60	5,61	23,10
Pentaglycyl-glycine.....	M = 360	40,00	5,56	23,33
Hexaglycyl-glycine.....	M = 417	40,29	5,52	23,50
Heptaglycyl-glycine.....	M = 474	40,51	5,49	23,63

En ce qui concerne le carbone, les chiffres trouvés 38,94 et 38,91 sont notablement supérieurs à celui de la diglycylglycine et doivent appartenir à un corps plus condensé. Ils concordent parfaitement avec celui de la triglycylglycine, dont ils ne diffèrent que de $-0,08$ et $-0,11$.

La concordance est également très admissible pour les chiffres d'hydrogène, 5,97 et 6,09, qui ne surpassent le chiffre théorique 5,69 de la triglycylglycine que de 0,28 et 0,40. La seconde analyse faisait partie d'une série où, par suite de la disposition des appareils, l'excès d'hydrogène était toujours assez fort (0,35-0,45).

Le dosage de l'azote a été fait d'abord par la méthode Dumas, sur le même échantillon qui avait servi au second dosage de carbone.

III. Méthode Dumas. — Substance, $0^s,1017$; N^2 dégagé, $18^{cm^3},4$ à $16^o,5$ et $746^{mm},7$ ($17^o,5$) = $20^{mg},8906$. $N = 20,54$ pour 100.

IV. Méthode Dumas. — Substance, $0^s,1009$; N^2 dégagé, $17^{cm^3},9$ à 19^o et $722^{mm},9$ ($20^o,5$) = $20^{mg},7722$. $N = 20,58$ pour 100.

Or, si l'on compare ces chiffres trouvés par la méthode Dumas (20,54 et 20,58) avec le Tableau des enchaînements glycyliques successifs, on trouve qu'ils ne concorderaient, et même avec un déficit plus grand qu'à l'ordinaire, qu'avec la glycyglycine. Cependant la substance ne peut être la glycyglycine, puisque celle-ci n'est pas biurétique, et doit occuper un rang plus élevé dans la série des condensations. Il était donc à penser que le chiffre d'azote fourni par les analyses était notablement inférieur à la réalité.

Pour élucider la question, j'ai eu recours à la méthode Kjeihdahl, sur le même échantillon de substance.

V. Méthode Kjeihdahl. — Substance, $0^s,1350$; NH^3 quart-normal recueilli, $8^{cm^3},55$, contenant $0^s,029925$ de N. $N = 22,17$ pour 100.

Un autre échantillon de substance, exempt de pentaglycyl-glycine, a donné les chiffres suivants :

VI. Méthode Kjehldahl. — Substance, 0^g, 1433; NH³ quart-normal recueilli, 9^{cm}³, 15, contenant 0^g, 032025 de N. N = 22,35 pour 100.

Il est à remarquer que dans les dosages par la méthode Kjehldahl on a toujours eu soin de faire, par essai à blanc sur les réactifs, une légère correction pour les petites quantités d'ammoniaque apportées par ceux-ci. Les chiffres indiqués ici ne sauraient donc être, en aucun cas, erronés par excès, et doivent au contraire être légèrement inférieurs à la réalité. Dans le Tableau des enchaînements polyglycyliques, nous devons donc chercher, non au-dessous, mais au-dessus des chiffres expérimentaux 22,17 et 22,35, ce qui nous amène encore à la triglycyl-glycine (N = 22,76 pour 100).

Les dosages du carbone, et les dosages de l'azote *par la méthode Kjehldahl* concordent donc très bien pour assigner au corps une formule de *triglycyl-glycine* C⁸ H¹⁴ N⁴ O⁵.

	Calculé.	Trouvé	
C	39,02	38,91	38,91
H	5,69	5,97	6,09
N	22,76	22,17	22,35

Difficulté du dosage de l'azote par la méthode Dumas dans les chaînes polyglycyliques supérieures. — De la discussion des chiffres d'analyse ressort, on vient de le voir, une particularité très intéressante en ce qui concerne le dosage de l'azote : la méthode Dumas fournit des chiffres trop faibles, et force est bien de constater qu'elle est difficilement applicable au cas de la triglycyl-glycine.

Ce n'est pas sans mûre réflexion que je me décide à formuler cette réserve vis-à-vis d'une méthode analytique

aussi estimée, et à si juste titre, de tous les chimistes, à qui elle rend journellement d'incomparables services par sa précision et sa simplicité. J'aurais voulu croire d'abord à des fautes de technique, malgré le soin apporté au montage des tubes à combustion et notamment à la dispersion très fine de la substance à brûler dans une longue colonne d'oxyde de cuivre. Mais alors que les acides aminés eux-mêmes, et les cyclo-glycyl-glycines (2.5. diacipipérazines) dérivées du glycocolle, de la sarcosine, de l'alanine, de la valine, de la leucine, me donnaient toujours d'excellents chiffres d'azote par la méthode Dumas, cette méthode m'a toujours donné des erreurs par défaut, non seulement avec la triglycyl-glycine, mais aussi, comme on le verra plus loin, avec la pentaglycyl-glycine et la cyclo-polyglycyl-glycine. Une telle coïncidence ne peut être fortuite.

D'autre part, la cyclo-polyglycyl-glycine, qui sera étudiée plus loin, est certainement identique à la substance déjà obtenue par L. Balbiano et D. Trasciatti sous le nom d'anhydride « corné » du glycocolle. La cyclo-polyglycyl-glycine ($-\text{NH}(\text{H} \cdot \text{CO}-)^n$) contient authentiquement 24,56 pour 100 d'azote; or L. Balbiano et D. Trasciatti ⁽¹⁾ avaient obtenu d'abord par la méthode Dumas : 22,4 — 22,3 — 22,2, de sorte qu'ils avaient attribué au corps une formule fautive $\text{C}^{22} \text{H}^{34} \text{N}^{10} \text{O}^{13}$ (au lieu de $\text{C}^{22} \text{H}^{33} \text{N}^{11} \text{O}^{11}$), d'où ils déduisent des conséquences erronées, notamment la formation probable d'acide glycolique à côté du glycocolle lors de l'hydrolyse. Par la suite L. Balbiano ⁽²⁾ s'aperçut qu'un même échantillon, qui ne lui donnait que 21,9 par la méthode Dumas, fournissait 24,09 par la méthode Kjeldahl, rectification

(¹) L. BALBIANO und D. TRASCIATTI, *Ueber ein neues Derivat des Glykocolls* (Ber. d. d. chem. Ges., t. XXXIII, 1900, p. 2323).

(²) L. BALBIANO, *Sopra una nuova anidride della glicocolle* (Gazz. chim. ital., t. XXXII, 1, 1902, p. 410).

qui lui permit de reconnaître la véritable nature du corps. « La détermination de l'azote faite par la méthode de Kjhldahl m'a démontré, dit-il, que dans ce cas, en brûlant la substance avec de l'oxyde de cuivre, on n'isole pas tout l'azote sous forme libre. »

Je n'ai donc fait que retrouver sur la triglycyl-glycine, la pentaglycyl-glycine, et la cyclo-polyglycyl-glycine, le défaut de la méthode Dumas qu'avait observé L. Balbiano sur l'un de ces trois corps.

Enfin je rappelle que les deux autres corps de ma série, la triglycyl-glycine ⁽¹⁾ et la pentaglycyl-glycine ⁽²⁾, ont été déjà obtenus par E. Fischer, par une autre voie. L'analyse de la pentaglycyl-glycine a été faite par la méthode Dumas; mais celle de la triglycyl-glycine a eu lieu par la méthode Kjhldahl, ainsi d'ailleurs que celle d'un certain nombre de polypeptides et de dérivés préparés à cette époque par E. Fischer. Cette coïncidence est-elle purement fortuite, ou le choix de la méthode Kjhldahl était-il intentionnel de la part de l'éminent chimiste? Je n'ai rencontré dans ses œuvres aucune indication à ce sujet.

Quoi qu'il en soit, je crois devoir mettre les chimistes en garde contre l'insuffisance de la méthode Dumas dans le cas des chaînes polyglycyliques, et même en rechercher une explication. En vidant les tubes où la combustion avait été insuffisante, j'ai remarqué que, dans la région occupée par la substance, les brins d'oxyde de cuivre en fils n'avaient pas la belle couleur vive habituelle du cuivre réduit, mais se trouvaient comme vernissés par endroits d'un enduit noir rougeâtre ou de couleur grenat. Lorsqu'on analyse une substance volatile ou capable de

⁽¹⁾ E. FISCHER, *Synthese von Polypeptiden* (II) (*Ber. d. d. chem. Ges.*, t. XXXVII, 1904, p. 2486).

⁽²⁾ E. FISCHER, *Synthese von Polypeptiden* (XIV) (*Ber. d. d. chem. Ges.*, t. XXXIX, 1906, p. 453).

se transformer entièrement par pyrogénéation en produits volatils, chaque molécule va se brûler sur une surface d'oxyde de cuivre incandescent, et la combustion est parfaite (cyclo-glycyl-glycine, par exemple). Lorsqu'on traite une substance fixe ou donnant parmi ses produits de pyrogénéation une substance fixe au rouge, le dosage du carbone peut encore être excellent parce qu'il se fait dans un courant d'oxygène qui va brûler chaque parcelle. Mais il n'en est plus de même pour l'azote; si minutieux que soient les soins au montage, on ne saurait prétendre étaler le corps en couche *infiniment mince* à la surface de l'oxyde de cuivre; l'action comburante de celui-ci ne se fait sentir peut-être qu'à une distance très limitée, et les parcelles les plus éloignées peuvent rester incomplètement brûlées, si leur fixité au rouge leur interdit le transport. Du moins n'ai-je constaté jusqu'ici les erreurs par défaut de la méthode Dumas, qu'avec des substances particulièrement *rebelles à la volatilisation*.

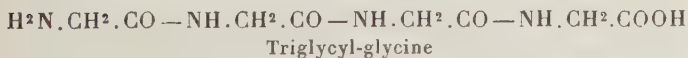
Propriétés de la triglycyl-glycine. — La triglycyl-glycine ne présente pas de propriétés bien saillantes, capables d'attirer l'attention et de la faire reconnaître facilement. Sur le bloc Maquenne, ou même dans un petit tube scellé au bain sulfurique, elle ne montre pas de point de fusion, mais brunit et charbonne progressivement entre 230° et 280°. Elle se dissout facilement dans l'eau chaude, d'où elle se précipite lentement par refroidissement, si elle est en excès, sous la forme de sphérules très fins et réguliers, dont la suspension dans le liquide produit des tourbillons chatoyants particuliers (c'est peut-être là le seul caractère frappant de la triglycyl-glycine, caractère que conservent les échantillons de cyclo-polyglycyl-glycine qui en dérivent par anhydrisation complète). La solution aqueuse refroidie contient encore une quantité notable de triglycyl-glycine, qui est assez facilement soluble dans

l'eau froide. L'alcool produit instantanément dans la solution aqueuse un abondant précipité granuleux et amorphe; cependant la triglycyl-glycine n'est pas tout à fait insoluble dans l'alcool, même fort.

La triglycyl-glycine dissout à l'ébullition l'oxyde cuivrique précipité et forme un liquide bleu clair dont la teinte rappelle celle du glycinat de cuivre en solution diluée. On n'obtient jamais des solutions bleues aussi fortement colorées qu'avec le glyocolle : simple question de teneur en cuivre. Si à la solution filtrée du triglycyl-glycinat de cuivre, bleu clair, on ajoute un excès de soude, on voit aussitôt la teinte bleu clair virer au rose carmin : si elle restait plus ou moins violacée, c'est que le liquide contiendrait encore du glyocolle, un aminoacide ou un polypeptide abiurétique.

En présence d'un excès de soude et d'une petite quantité de sulfate de cuivre, la triglycyl-glycine donne une magnifique réaction du biuret, coloration rose carmin qui peut être très intense si la solution est riche en tétrapeptide. Avec la soude et une goutte de chlorure de nickel, elle donne une belle coloration jaune d'or; avec la soude et une goutte de nitrate de cobalt, une coloration brun rougeâtre.

On a pu remarquer que jusqu'ici la caractérisation de la substance en tant que *triglycyl-glycine*

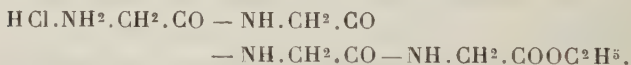


a eu lieu *exclusivement par ses caractères intrinsèques, et indépendamment de tout document comparatif* puisé dans la littérature. Je tiens à insister sur la garantie que présente la ligne de conduite que je m'étais ainsi imposée; elle m'avait paru nécessaire dans un travail où il est parfois délicat de distinguer entre elles des substances de composition très voisine, et où toute idée préconçue pour-

rait être nuisible à la bonne identification de ces substances.

Mais ceci posé, et la constitution de la triglycyl-glycine obtenue dans mes recherches étant bien et dûment établie comme s'il s'agissait d'un corps entièrement nouveau, il était nécessaire de confronter ses caractères avec les documents que possède déjà la science. La triglycyl-glycine a été préparée déjà par E. Fischer ⁽¹⁾. Le caractère sommaire de la description qu'il en donne ne fait que traduire le caractère peu accusé et peu significatif des propriétés du corps; cette description concorde avec ce que j'ai observé sur la triglycyl-glycine préparée par ma méthode, mais il eût été peu prudent de la prendre pour guide en vue de l'identification.

Transformation de la substance biurétique en chlorhydrate de triglycyl-glycinate d'éthyle. -- La triglycyl-glycine possède d'ailleurs des dérivés cristallins plus nettement caractérisés qu'elle-même; j'ai tenu à parfaire l'identification de ma substance en la faisant passer à l'état de chlorhydrate d'éther éthylique



J'ai préparé le *chlorhydrate de triglycyl-glycinate d'éthyle* sans recourir à l'isolement préalable de la triglycyl-glycine elle-même, à cause du caractère très laborieux de cet isolement et des pertes qui l'accompagnent. M'inspirant du procédé suivi par L. Levy dans le laboratoire de Th. Curtius ⁽²⁾, j'ai fait directement l'éthérification du tétra-

⁽¹⁾ E. FISCHER, *Synthese von Polypeptiden* (II) (*Ber. d. d. chem. Ges.*, t. XXXVII, 1904, p. 2486).

⁽²⁾ Th. CURTIUS, *Ueber die freiwillige Zersetzung des Glykocoll-esters* (*Ber. d. d. chem. Ges.*, t. XXXVII, 1904, p. 1284).

peptide malgré la présence d'une grande quantité de cyclo-glycyl-glycine et d'un peu de cyclo-polyglycyl-glycine.

Le chauffage de 100^g de glycocolle avec 300^g de glycérine, à 170°, est poursuivi jusqu'au moment où le glycocolle a entièrement disparu, mais où la formation de la cyclo-polyglycyl-glycine a seulement commencé, laissant subsister une notable quantité de triglycyl-glycine. Après délayage de la masse dans l'alcool absolu, et addition de ce réactif tant que le précipité augmente, la préparation est abandonnée pendant 4 jours à la glacière, puis le précipité est essoré à la trompe. Il est nécessaire de le débarrasser très soigneusement de toute glycérine interposée, car la présence de celle-ci à la fin des manipulations gênerait beaucoup la cristallisation du chlorhydrate cherché, et pourrait faire échouer la préparation. Dans ce but, le précipité est à plusieurs reprises broyé très finement avec un peu d'alcool absolu, puis essoré; à la fin, on s'assure que le dernier alcool de lavage ne laisse plus, à l'évaporation, aucune trace de glycérine.

Le précipité est alors placé dans un ballon, mis en suspension dans 300^{cm}³-400^{cm}³ d'alcool absolu préalablement saturé de H Cl, et porté sur un bain-marie bouillant où on le maintient jusqu'à ce que l'alcool soit en pleine ébullition. On verse le contenu du ballon sur un entonnoir à essorer (qu'on a eu la précaution de chauffer au préalable à 80°-100° pour éviter le refroidissement trop rapide du liquide), et l'on essore fortement. La cyclo-polyglycyl-glycine et la presque totalité de la cyclo-glycyl-glycine restent sur le filtre. Sans se préoccuper des cristaux qui prennent naissance par refroidissement dans le filtrat limpide (chlorhydrate d'éther, avec un peu de cyclo-glycyl-glycine), on place ce filtrat dans un large cristalliseur, dans le vide sous une cloche en présence d'acide sulfurique et de potasse en fragments, jusqu'à dessiccation complète. On reprend par le minimum

d'alcool absolu bouillant, on filtre bouillant pour éliminer un peu de cyclo-glycyl-glycine restée indissoute, et on laisse cristalliser par refroidissement. On recristallise encore une fois ces cristaux dans l'alcool absolu pour éliminer un peu de chlorhydrate de glycinate d'éthyle, qui reste dans les eaux-mères.

On obtient finalement un corps très bien cristallisé en fines aiguilles blanches, qui fondent à 196° - $196^{\circ},5$ corr., en petits tubes scellés, au bain sulfurique, par fusion rapide. La substance donne une magnifique réaction du biuret, en rose carmin très intense.

L'analyse a consisté dans le dosage du chlore et de l'azote.

	Calculé.	Trouvé.	
N.....	18,04	18,42	
Cl.....	11,42	10,82	12,08

Bien que les chiffres analytiques n'aient pas ici une grande précision, on voit qu'ils concordent suffisamment avec la formule. Aucune erreur n'est d'ailleurs possible sur le rang du polypeptide, ainsi qu'on peut le voir en calculant les teneurs théoriques en chlore et en azote pour les chlorhydrates des trois termes consécutifs : diglycyl-glycinate, triglycyl-glycinate, tétraglycyl-glycinate d'éthyle :

	Cl.	N.
Chlorhydrate de diglycyl - glycinate d'éthyle $C^8H^{16}ClN^3O^4$	13,99	16,57
Chlorhydrate de triglycyl - glycinate d'éthyle $C^{10}H^{19}ClN^4O^5$	11,42	18,04
Chlorhydrate de tétraglycyl-glycinate d'éthyle $C^{12}H^{22}ClN^5O^6$	9,65	19,05

C'est avec le dérivé du tétrapeptide que concordent le mieux les chiffres d'analyse. On le verrait mieux encore en considérant le rapport de l'azote au chlore dans les trois termes successifs.

Bien que le rang de mon polypeptide fût ici encore déterminé intrinsèquement par sa transformation en chlorhydrate d'éther éthylique, j'ai tenu à comparer ce sel avec celui de la « base biurétique » préparée suivant les données de Th. Curtius ⁽¹⁾. J'ai obtenu ce chlorhydrate en fines aiguilles blanches fondant à 193°-193°,5 corr., en petits tubes scellés, au bain sulfurique, par fusion rapide. Magnifique réaction du biuret, en rose carmin, très intense. Comme pour le produit de ma méthode personnelle, l'analyse a consisté dans le dosage du chlore et de l'azote :

	Calculé.	Trouvé.	
N.....	18,04	18,14	»
Cl.....	11,42	10,79	11,11

On sera aisément convaincu de l'identité des deux corps. Tous deux se ressemblent au point que rien ne permet de distinguer les deux échantillons. L'écart de 3° entre le point de fusion (196°-196°,5) du produit de ma méthode et celui (193°-193°,5) de produit de la méthode Th. Curtius, est insignifiant et résulte sans doute d'une trace plus ou moins appréciable d'impuretés (cyclo-glycyl-glycine, chlorhydrate de glycinate d'éthyle).

IV. — PRODUITS DE CONDENSATION DU GLYCOCOLLE : PENTAGLYCYL-GLYCINE.

Préparation de la pentaglycyl-glycine. — On a vu déjà, dans le Chapitre consacré à étudier sommairement l'Action de la glycérine sur le glycocolle, les circonstances très intéressantes dans lesquelles apparaît la pentaglycyl-glycine. Lorsque la masse glycérinée qui a subi le chauffage

(¹) Th. CURTIUS, *Ueber die freiwillige Zersetzung des Glykocoll-esters* (Ber. d. d. chem. Ges., t. XXXVII, 1904, p. 1284).

à 170°-175° a été délayée dans l'alcool, et que le dépôt solide a été débarrassé de la glycérine par lavages alcooliques, on redissout aisément ce dépôt dans l'eau, chaude de préférence, et l'on sépare par filtration ou centrifugation la petite quantité de cyclo-polyglycyl-glycine qui peut être présente. Le liquide aqueux est fortement coloré par la matière brune, mais il est parfaitement limpide; on le décolore presque entièrement par une courte digestion avec du noir animal, et l'on filtre à nouveau.

Au moment où il vient d'être filtré, le liquide, parfaitement limpide, renferme en solution la triglycyl-glycine et la cyclo-glycyl-glycine (2.5. diacipipérazine). Mais on a vu que, si les manipulations exigées pour la séparation de ces deux substances conduisent à les laisser séjourner longtemps dans l'eau chaude, la triglycyl-glycine, biurétique, aisément soluble, disparaît peu à peu pour faire place à une autre substance également biurétique, mais insoluble cette fois dans l'eau même bouillante, et cela tant qu'il y a de la cyclo-glycyl-glycine en présence de la triglycyl-glycine.

Si l'on désire se procurer un échantillon de la substance biurétique insoluble, il y a donc intérêt à prolonger autant que possible le séjour dans l'eau chaude. On place la solution mixte de triglycyl-glycine et de cyclo-glycyl-glycine dans une capsule au bain-marie, en renouvelant l'eau qui s'évapore : on ne tarde pas à voir apparaître des flocons blancs semblables à ceux d'une albumine en voie de coagulation. Lorsque ces flocons ne paraissent plus augmenter, on centrifuge le tout et l'on décante le liquide surnageant. Mais les flocons se tassent mal et forment toujours un culot très volumineux, véritable éponge qui retient une grande quantité d'eau-mère : pour cette raison il est difficile et fastidieux de laver à fond les flocons par le seul procédé de la centrifugation. Cependant, lorsque celle-ci a séparé

déjà une grande partie de l'eau-mère, on peut essorer à la trompe le magma floconneux : on arrive à éliminer le reste de l'eau-mère. Mais il faut savoir que les flocons ont une grande tendance à adhérer au papier, et qu'il faut leur éviter tout commencement de dessiccation à son contact : aussitôt que le liquide est passé, on prend le diaphragme de papier, et d'un jet de pissette on détache aussitôt la couche de matière floconneuse.

Celle-ci, remise en suspension dans une grande quantité d'eau, ne se dissout pas, même à l'ébullition; l'addition d'ammoniaque la fait passer en solution. La neutralisation par un acide, l'acide acétique par exemple, précipite instantanément toute la substance en volumineux flocons blancs, opération qui rappelle à s'y méprendre la précipitation d'une solution alcaline de caséine. On se débarrasse comme précédemment de la nouvelle eau-mère, on renouvelle plusieurs fois la redissolution dans l'ammoniaque et la précipitation par l'acide acétique. (On peut aussi chauffer la solution au bain-marie : l'évaporation de l'ammoniaque laisse déposer la substance biurétique sous forme de pellicules.)

On termine par une série de lavages, par suspension puis essorage, dans l'eau bouillante, dans l'alcool bouillant, dans l'éther. La masse, versée dans un cristalliseur lorsqu'elle est encore humide d'éther ou d'alcool, se contracte très fortement par la dessiccation spontanée, et forme alors un petit fromage compact d'un blanc pur.

Propriétés de la pentaglycyl-glycine. — La substance dont il s'agit et qui va être reconnue pour la pentaglycyl-glycine, se caractérise par son insolubilité pratique dans l'eau, même bouillante, et sa solubilité par addition d'un peu de soude ou d'ammoniaque. Lorsqu'on chasse l'ammoniaque par l'ébullition ou qu'on la neutralise par l'acide acétique, la substance est reprécipitée. Mise en suspension

dans l'eau, et bouillie avec de l'oxyde cuivrique précipité, elle ne semble pas le dissoudre, ce qui s'explique suffisamment par sa propre insolubilité. L'addition de Cu SO^4 à la solution sodique ou ammoniacale développe une magnifique coloration biurétique rose carmin.

Analyse centésimale :

I. Substance, $0^g, 2610$; CO^2 , $0^g, 3812$; H^2O , $0^g, 1360$. $\text{C} = 39,85$ pour 100; $\text{H} = 5,79$ pour 100.

II. Substance, $0^g, 1956$; CO^2 , $0^g, 2841$; H^2O , $0^g, 0986$. $\text{C} = 39,62$ pour 100; $\text{H} = 5,62$ pour 100.

III. Méthode Dumas. — Substance, $0^g, 1187$; Azote dégagé, $22^{\text{cm}^3}, 8$ à 15° et $760^{\text{mm}}, 7$ (16°) = $26^{\text{mm}}, 5392$. $\text{N} = 22,36$ pour 100.

IV. Méthode Dumas. — Substance, $0^g, 1350$; Azote dégagé, $22^{\text{cm}^3}, 2$ à 17° et $759^{\text{mm}}, 2$ (22°) = $30^{\text{mm}}, 1262$; $\text{N} = 22,32$ pour 100.

V. Méthode Kjehldahl. — Substance, $0^g, 1151$; NH^3 quart-normal recueilli : $7^{\text{cm}^3}, 60$, contenant $0^g, 02660$ de N . $\text{N} = 23,11$ pour 100.

VI. Méthode Kjehldahl. — Substance, $0^g, 1325$; NH^3 quart-normal recueilli, $8^{\text{cm}^3}, 80$, contenant $0^g, 03080$ de N . $\text{N} = 23,25$ pour 100.

On voit que, dans le cas actuel comme dans celui de la triglycyl-glycine, la méthode Dumas donne des chiffres d'azote inférieurs à ceux de la méthode Kjehldahl; cela résulte encore de la difficulté d'exécution de la méthode Dumas sur un corps de combustion assez pénible, et il suffira de se reporter à ce qui a été dit à ce sujet à propos de la *triglycyl-glycine*.

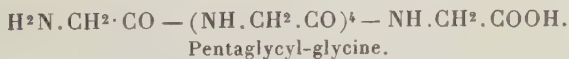
Nous laisserons donc de côté, comme suspects, les chiffres obtenus par la méthode Dumas, et la composition centésimale de la substance étudiée s'exprime ainsi :

	Calculé.	Trouvé.	
C.....	40,00	39,85	39,62
H.....	5,56	5,79	5,62
N.....	23,33	23,11	23,25

Constitution de la pentaglycyl-glycine. — Le fait que la substance, insoluble dans l'eau, se dissout aisément dans l'ammoniaque, même étendue, permet de penser que cette dissolution résulte d'une salification stable en présence d'un grand excès d'eau, et que cette salification porterait sur une chaîne à extrémités libres. La première idée qui se présente à l'esprit est donc de rechercher si le corps, qui offre avec une grande intensité la réaction du biuret, ne serait pas un terme de la série des enchainements glycyliques à extrémités libres.

La composition centésimale répond très exactement à la formule $C^{12}H^{20}N^6O^7$, qui est celle de l'hexapeptide, la *pentaglycyl-glycine*. D'autre part, si pour plus de précision on se reporte (p. 533) au Tableau de la composition des chaînes polyglycyliques successives, on constate que le carbone de notre substance (39,85 ou 39,62 pour 100) se place très exactement entre la tétraglycyl-glycine (39,60 pour 100) et la pentaglycyl-glycine (40,00 pour 100) : les chiffres expérimentaux étant erronés par défaut, leur interprétation conduit, sans conteste possible, à la pentaglycyl-glycine. Les chiffres trouvés pour l'azote (23,11 et 23,25 pour 100) se placent également juste entre la tétraglycyl-glycine (23,10 pour 100) et la pentaglycyl-glycine (23,33 pour 100) et conduisent, pour la même raison, à la pentaglycyl-glycine ⁽¹⁾.

Le corps me paraît donc bien identifié par lui-même, intrinsèquement, et sans qu'il soit besoin de rechercher dans la littérature des termes de comparaison, à la *pentaglycyl-glycine* :



(¹) Pour les interprétations possibles du phénomène remarquable où l'on voit un hexapeptide prendre naissance, au sein de l'eau, par association d'un tétrapeptide et d'un dipeptide, voir L.-C. MAILLARD, *Genèse des matières protéiques et des matières humiques*, p. 137-140. Paris, Masson et C^{ie}, 1913.

La littérature comportant déjà une préparation et une description de pentaglycyl-glycine (E. Fischer) ⁽¹⁾, je n'ai pas manqué de profiter après coup de cette heureuse circonstance, afin de voir si cette description serait de nature à corroborer ou à infirmer ma propre détermination intrinsèque. La concordance est parfaite.

V. — PRODUITS DE CONDENSATION DU GLYCOCOLLE :
CYCLO-POLYGLYCYL-GLYCINE.

Isolement de la cyclo-polyglycyl-glycine par simples lavages. — On a vu déjà dans le premier Chapitre, consacré à la description sommaire de l'*Action de la glycérine sur le glyocolle*, que dans la dernière période de cette action apparaissent, au sein de la glycérine, des granulations fines d'une substance insoluble dans l'alcool, dans l'eau froide ou bouillante, et même dans l'ammoniaque bouillante. Il faut, pour l'obtenir en quantité aussi grande que possible, prolonger le chauffage pendant longtemps; le mieux est d'attendre jusqu'à disparition de toute la triglycyl-glycine, c'est-à-dire jusqu'au moment où un échantillon de la masse glycérinée, repris par l'eau, ne dissout plus trace d'oxyde cuivrique précipité et ne donne plus la réaction du biuret.

On peut arriver à débarrasser la substance de toutes les matières étrangères qui l'accompagnent, au moyen d'une très longue série d'épuisements par l'alcool, l'eau distillée bouillante, l'eau ammoniacale bouillante, lavages suivis de centrifugations qui se font très mal aussitôt que la substance commence à approcher de la pureté. Ce travail est extrêmement pénible; c'est ainsi cependant que j'ai dû faire presque toute mon étude, faute de trouver

(¹) E. FISCHER, *Synthese von Polypeptiden* (XIV) (*Ber. d. d. chem. Ges.*, t. XXXIX, 1906, p. 453).

aucun moyen de dissoudre la substance en vue de sa purification.

Cependant j'ai découvert plus tard que le corps se dissout avec une grande facilité, à froid, dans les acides minéraux *concentrés* (chlorhydrique, sulfurique, nitrique), et reprécipite inaltéré lorsqu'on verse ces dissolutions dans un excès d'eau.

Isolement rapide par dissolution chlorhydrique. — On peut aujourd'hui profiter des propriétés de la substance pour l'isoler très rapidement. Si l'on reprend par l'eau l'ensemble des produits de transformation du glycolle après élimination de la glycérine par lavage alcoolique, ou même sans cette précaution, tout se dissout, sauf la cyclo-polyglycyl-glycine. On fait digérer quelque temps au bain-marie avec du noir animal, qui fixe non seulement la matière colorante, mais aussi les granulations de cyclo-polyglycyl-glycine; on filtre à la trompe. Le noir animal est détaché du filtre, desséché, délayé dans l'acide chlorhydrique concentré; on filtre à la trompe sur papier durci, et la solution chlorhydrique qui passe, colorée en brun, est versée dans un excès d'eau ammoniacale. La cyclo-polyglycyl-glycine qui se précipite alors est déjà presque entièrement décolorée; en la recueillant, la séchant, et renouvelant le traitement chlorhydrique, on peut l'obtenir blanche.

Ce procédé permet maintenant de se procurer très facilement, et en abondance, la cyclo-polyglycyl-glycine.

Propriétés de la cyclo-polyglycyl-glycine. — La substance chauffée ne fond pas, mais charbonne, puis brûle en dégageant une forte odeur de corne brûlée.

Elle est insoluble dans l'eau, même bouillante; elle retient assez fortement l'eau qui l'imprègne et, une fois desséchée, elle reprend assez facilement de l'humidité

à l'atmosphère. Elle est insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

La substance est insoluble à froid dans les acides minéraux moyennement étendus (acides chlorhydrique, sulfurique, nitrique, du commerce, dilués au quart); même après trois jours de contact la matière insoluble ne paraît pas avoir diminué de quantité, et le liquide surnageant, décanté, ne contient pas trace de substance biurétique. Les mêmes acides minéraux étendus attaquent à *chaud* la substance, très lentement d'ailleurs : il faut des heures pour en obtenir la disparition avec régénération du glycolle par hydrolyse. La solution sulfurique, par exemple, traitée par la baryte jusqu'à presque neutralisation, puis bouillie avec une pincée de carbonate de baryum, et filtrée, dissout abondamment l'oxyde cuivrique précipité : le liquide, bleu foncé, laisse cristalliser par refroidissement les fines aiguilles du glycollate de cuivre.

Jusqu'ici les propriétés de la substance concordent exactement avec la description qu'a donnée L. Balbiano ⁽¹⁾ de son anhydride « corné »; mais en opérant avec les acides minéraux *concentrés*, j'ai constaté une facilité de dissolution plus grande encore que ne l'indique cet auteur. C'est ainsi que, d'après L. Balbiano, l'acide chlorhydrique fumant du commerce, agissant sur l'anhydride « corné » à la température ordinaire, produit la dissolution complète en 10 heures, en une demi-heure à chaud; évaporant au bain-marie, l'auteur a trouvé que la substance avait été intégralement hydrolysée en glycolle. Or j'ai découvert que ma substance, que je possédais, il est vrai, à l'état pulvérulent très finement divisé, se dissout dans l'acide chlorhydrique pur du commerce, en *quelques minutes seulement à froid*. De plus, l'hydrolyse n'a pas

⁽¹⁾ L. BALBIANO. *Sopra una nuova anidride della glicocollo* (*Gazz. chim. ital.*, t. XXXII, 1, 1902, p. 410).

lieu lors de la dissolution, *qui laisse inaltérée la cyclo-polyglycyl-glycine* : si dès la dissolution effectuée on verse le liquide dans un grand excès d'eau, puis qu'on prélève *instantanément* un essai de la solution pour y tenter la réaction du biuret, on obtient une belle coloration rose ; il semblerait donc que la substance primitive s'est transformée, non pas d'ailleurs en glyocolle par hydrolyse complète, mais simplement en un corps polyglycylique soluble, par hydrolyse partielle. Il n'en est même rien, car au bout de quelques instants on voit la dilution aqueuse se troubler, avec réapparition des petits sphérules légers, dont l'agitation produit les tourbillons nacrés caractéristiques de la cyclo-polyglycyl-glycine originelle : le liquide clarifié par décantation a perdu en même temps la propriété de donner la réaction du biuret. Cette propriété n'appartenait donc pas un produit d'ouverture ou d'hydrolyse de la molécule de cyclo-polyglycyl-glycine, mais bien à cette molécule elle-même, temporairement solubilisée par combinaison avec l'acide ; il s'agit probablement d'un chlorhydrate facilement dissociable par l'eau, dont la décomposition remet en liberté la substance inaltérée, absolument comme la combinaison sulfurique de l'indigotine remet en liberté ce corps lorsqu'on la verse dans un excès d'eau.

J'ai constaté que l'acide sulfurique et l'acide nitrique dissolvent, eux aussi, la cyclo-polyglycyl-glycine, rapidement à froid, instantanément si l'on chauffe légèrement ; la solution acide, versée aussitôt dans un grand excès d'eau, donne la réaction du biuret si on l'étudie à l'instant même, puis se trouble au bout de quelques instants en laissant précipiter la cyclo-polyglycyl-glycine régénérée, tandis que le liquide clarifié ne donne plus la réaction du biuret. Je me suis assuré, dans le cas de chacun des trois acides, que la substance régénérée est bien identique au point de départ, insoluble dans l'ammoniaque étendue

bouillante, etc. La dissolution à froid dans les acides minéraux concentrés, avec réprécipitation par l'eau, peut donc être appliquée à la purification de la cyclo-polyglycyl-glycine : l'acide *chlorhydrique* est le plus recommandable pour cet usage.

Quelques rapides essais préliminaires ont semblé montrer que le contact plus prolongé des acides minéraux concentrés (ou même modérément dilués) attaque la molécule de cyclo-polyglycyl-glycine, mais que l'hydrolyse, au lieu d'aboutir d'emblée au glycocolle, peut passer, dans certaines conditions, par un stade intermédiaire de polypeptide soluble biurétique, dont l'isolement et l'étude permettraient peut-être de déterminer la dernière inconnue (grandeur moléculaire) qui reste dans la constitution de la cyclo-polyglycyl-glycine. J'espère pouvoir reprendre et résoudre la question.

L'acide acétique cristallisable ne dissout la cyclo-polyglycyl-glycine ni à froid, ni à chaud.

La soude, même à l'état de lessive concentrée, n'attaque pas à froid la cyclo-polyglycyl-glycine, au moins dans les premiers temps. Si à une suspension du corps dans la soude on ajoute un peu de sel cuivrique, on n'observe au premier contact qu'une coloration bleue, et il faut quelques instants pour voir la coloration virer progressivement au rose. Ceci résulte sans doute du temps nécessaire à la fixation du cuivre sur les granulations de la cyclo-polyglycyl-glycine qui est par elle-même un corps biurétique; la lenteur et le développement progressif de la réaction du biuret ne résultent pas, comme on pourrait le croire, d'une attaque progressive de la cyclo-polyglycyl-glycine par la soude, car une suspension dans la soude préparée depuis 1 heure ou plus montre exactement le même phénomène.

Cependant si l'on abandonne pendant 2/4 heures à température ordinaire une suspension de cyclo-polyglycyl-

glycine dans la soude assez concentrée, on remarque que le précipité a notablement diminué de volume, et l'on peut séparer par décantation un liquide parfaitement limpide où l'addition du cuivre produit instantanément la coloration rose. Le contact prolongé avec l'alcali a donc fait passer en solution un polypeptide biurétique, et peut-être par cette voie aussi pourra-t-on obtenir des indications sur la grandeur moléculaire de la cyclo-polyglycyl-glycine.

Si l'on *chauffe* la cyclo-polyglycyl-glycine en présence de soude concentrée, la dissolution complète est immédiate; mais, même en refroidissant instantanément le liquide alcalin, on n'y trouve plus trace de substance biurétique : le cuivre, dès la première goutte, y produit la coloration bleu céleste du glycocolle libre. Neutralisée par HCl ou CH_3COOH , la solution dissout abondamment à chaud l'oxyde cuivrique précipité, en un liquide bleu foncé. La désintégration de la molécule est donc allée, ici, d'emblée jusqu'au glycocolle.

L'ammoniaque à 22°B . ne dissout la cyclo-polyglycyl-glycine ni à froid ni à chaud. Même après 4 jours de contact (à froid) la substance n'a subi aucun changement visible, et le liquide ne renferme pas trace de corps biurétique.

La cyclo-polyglycyl-glycine possède une *tendance remarquable à se remettre en suspension dans l'eau*, et cela d'autant plus volontiers qu'elle est plus pure. Lorsqu'on l'a purifiée presque entièrement par une série de lavages antérieurs, les derniers lavages aqueux se présentent sous l'aspect de liquides blancs très opalescents; les fines particules suspendues sont accessibles à la vision, car l'agitation produit dans ces liquides des tourbillons de poussières chatoyantes, mais on n'arrive à recueillir ces particules ni par filtration réitérée sur papier, ni par centrifugation pendant 1 heure à 3000 tours par minute, ni par repos prolongé pendant des semaines.

L'addition de 1-2 volumes d'alcool à ces suspensions opalescentes précipite aussitôt toute la matière à l'état de flocons blancs qui s'agglomèrent au sein d'une eau-mère parfaitement limpide et dépouillée de toute trace de substance. Chauffées un instant avec un peu d'alumine gélatineuse lavée, ces suspensions opalescentes laissent flocculer aussitôt la totalité de la matière, et le liquide, filtré, est d'une limpidité parfaite. Enfin les particules en suspension se fixent aisément aussi sur le *noir animal*.

Analyse centésimale. — L'analyse est difficile, en raison de l'hygroscopicité du corps et de sa résistance à la combustion ⁽¹⁾. Il faut opérer sur des échantillons séchés, non pas à 110°, mais à 180° (pendant plusieurs heures), et qu'on ne laisse séjourner sous la cloche à vide, en présence de H²SO⁴, que pendant le temps strictement nécessaire au refroidissement avant pesée. D'autre part, la méthode Dumas donne pour l'azote des chiffres trop faibles, comme dans le cas de la triglycyl-glycine et de la pentaglycyl-glycine, et pour les mêmes raisons : il faut s'en tenir à la méthode Kjehldahl.

Dans ces conditions, voici les chiffres obtenus, comparés à ceux qu'exigerait la formule de l'anhydride (C² H³ NO)ⁿ :

	Calculé.	Trouvé.	
C.....	42,11	41,24	41,28
H.....	5,26	5,48	5,37
N.....	24,56	23,67	23,55

Il reste encore, pour le carbone, un écart de —0,87 ou —0,83; dans beaucoup de recherches de Chimie

⁽¹⁾ Pour les détails, voir L.-C. MAILLARD, *Genèse des matières protéiques et des matières humiques*, p. 141-151. Paris, Masson et C^{ie}, 1913.

organique, on n'aurait pas à y prêter attention, mais dans le présent travail on a vu quelle rigueur doit être apportée à la discussion des analyses, à cause de la composition si voisine des termes successifs.

Examinons donc la composition des chaînes polyglycyl-iques de plus en plus condensées, et poursuivons le Tableau que nous avons donné en esquisant l'Action de la glycérine sur le glycolle. Nous aurons par exemple :

*Enchaînement progressif des molécules de glycine.
Composition centésimale des divers termes.*

Termes successifs.	Poids molé- culaires.	Pour 100.		
		C.	H.	N.
.....
16. Pentadécaglycyl-glycine..	M = 930	41,29	5,38	24,09
.....
18. Heptadécaglycyl-glycine..	M = 1044	41,38	5,36	24,14
.....
20. Ennéadécaglycyl-glycine..	M = 1158	41,45	5,35	24,18
.....
∞. Cyclo-glycyl-glycines.....	M = (114) ⁿ	42,11	5,26	24,56

Il est évident que, pour identifier la substance analysée, il faut s'élever au moins jusqu'au 16^e terme de la série, la pentadécaglycyl-glycine (C = 41,29 pour 100); mais nul n'oserait prétendre que les analyses ne sauraient s'appliquer tout aussi bien au 18^e terme, l'heptadécaglycyl-glycine (C = 41,38 pour 100), au 20^e, l'ennéadécaglycyl-glycine (C = 41,45 pour 100), ou même à des termes plus élevés. Il est parfaitement admissible de remonter jusqu'à la limite de la série, jusqu'à une cyclo-polyglycyl-glycine ($-\text{NH}.\text{CH}^2.\text{CO}-$)ⁿ, qui contient C = 42,11 pour 100; il ne faut pas oublier que l'échan-

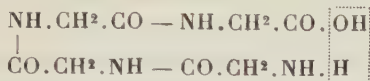
tillon employé pour les analyses n'avait pu subir que des lavages, sans autre moyen de purification.

Constitution de la cyclo-polyglycyl-glycine. — On a vu que les analyses permettent de considérer le corps comme ayant la composition $(C^2 H^3 NO)^n$, c'est-à-dire comme formé par l'enchaînement *cyclique* de n groupements glycyliques $(-NH.CH^2.CO -)$. Cependant la voie de l'analyse centésimale est impuissante à donner une certitude absolue, et ne peut exclure l'hypothèse d'une chaîne ouverte formée d'un très grand nombre de glycyles, 16 à 20 au moins.

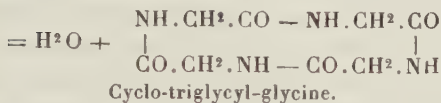
Mais, outre que la fermeture du cycle paraît plus vraisemblable que l'allongement aussi démesuré d'une chaîne ouverte, une raison expérimentale plaide en faveur de la structure cyclique. Le corps est rigoureusement insoluble dans les acides étendus et les alcalis étendus, ce qui se concilierait mal avec l'hypothèse de fonctions $-NH^2$ et $-COOH$ libres à l'extrémité d'une chaîne. A vrai dire le corps est soluble dans les acides minéraux *concentrés*, mais on sait par l'exemple de l'indigotine, de la leucinimide, et de bien d'autres substances, qu'un corps peut très bien se dissoudre dans ces conditions sans renfermer d'autres groupes salifiables que le chaînon $-NH-$ inclus dans un cycle. Ce serait précisément le cas de notre cyclo-polyglycyl-glycine $(-NH.CH^2.CO -)^n$.

Quel serait le nombre n des groupements glycyles enchaînés dans le cycle moléculaire ? La cyclo-polyglycyl-glycine ne prend naissance, au sein de la glycérine, qu'après la triglycyl-glycine, et à mesure que celle-ci disparaît : la substance cyclique dérive donc de la triglycyl-glycine, et il est évident que le nombre n des glycyles enchaînés est un *multiple de 4*. Les deux modes les plus simples de cyclisation sont les suivants :

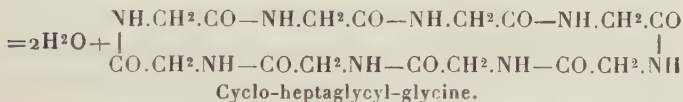
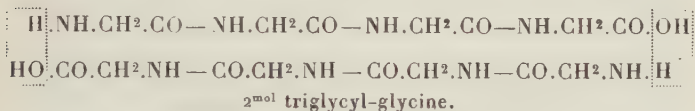
Ou bien la molécule de triglycyl-glycine se cycliserait sur elle-même, en rapprochant ses extrémités



Triglycyl-glycine.



Ou bien deux molécules de triglycyl-glycine concourraient à la formation du cycle :



Je croirais très volontiers que le corps est en réalité l'octopeptide cyclique, c'est-à-dire la *cyclo-heptaglycyl-glycine* ($-\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}-$)⁸, pour les raisons suivantes. En premier lieu, l'union de deux molécules est fréquente dans la condensation des éthers de polypeptides, et les substances qui font l'objet du présent travail se forment vraisemblablement par voie d'éthérification transitoire. En second lieu, les propriétés du corps montrent qu'il s'agit d'une molécule plus condensée que la triglycyl-glycine, plus condensée même que la pentaglycyl-glycine : l'octopeptide est donc la molécule la plus simple à laquelle on pourrait songer. Il est presque certain que nous avons affaire à la cyclo-heptaglycyl-glycine.

Néanmoins, par une réserve compréhensible, je me con-

tenterai de la désigner provisoirement du nom de *cyclo-polyglycyl-glycine*, jusqu'à la preuve définitive. Il est possible que l'on puisse trouver cette preuve en étudiant les substances biurétiques qui paraissent se former, comme on l'a vu, dans l'attaque convenablement ménagée par les acides ou les alcalis. Si l'on n'isole, des produits de cette attaque, que de la triglycyl-glycine, on ne pourra conclure, car celle-ci pourrait provenir aussi bien de l'ouverture simple de la cyclo-triglycyl-glycine, que de la rupture double de la cyclo-heptaglycyl-glycine. Mais si l'on isole des polypeptides plus condensés, de l'heptaglycyl-glycine par exemple, on aura la preuve qu'il s'agissait bien d'un *octopeptide* cyclique.

VI. — PRODUITS DE CONDENSATION DU GLYCOCOLLE :
MATIÈRE BRUNE, MATIÈRE ALCALOÏDIQUE.

Propriétés de la matière brune. — Lorsque le chauffage du glyocolle au sein de la glycérine est terminé, et que l'on délaye dans l'alcool la masse pâteuse, le liquide alcoolique décanté et filtré possède une coloration orangée ou rouge acajou, avec fluorescence verte, qui rappelle tout à fait certaines huiles de vaseline employées pour le graissage des machines.

De plus, la masse insoluble dans l'alcool possède une coloration analogue à celle du chocolat; lorsqu'on la redissout dans l'eau, on obtient un liquide brun très foncé, noirâtre, comparable à une infusion de café. Cette liqueur brune ne paraît pas fluorescente comme la solution alcoolique rougeâtre : tout au moins la légère fluorescence qu'elle montre quelquefois pourrait-elle être attribuée à un reste de la matière orangée précédente. Par digestion avec le noir animal, surtout à chaud, la liqueur brune abandonne la presque totalité de sa matière colorante;

elle conserve en général une légère coloration jaune orangé, avec fluorescence verte, qu'il faut peut-être attribuer à la même substance qui colore le lavage alcoolique.

Il est donc possible qu'il y ait deux matières colorantes : l'une, orangée, à fluorescence verte, peu abondante, soluble dans l'alcool et dans l'eau; l'autre, brune, très soluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'alcool. Je fais d'ailleurs encore toutes réserves sur la validité de cette distinction. Dans tous les cas, la seconde substance seule intervient en quantité notable.

La matière brune, azotée, dérive de la cyclo-glycyl-glycine. — On a vu déjà que les premières recherches consacrées à l'*Action de la glycérine sur le glyocolle* avaient conduit à une double notion : 1^o la matière brune ne dérive pas directement du glyocolle, ne prenant naissance qu'après la disparition de celui-ci; 2^o la matière brune se formerait vraisemblablement aux dépens de la cyclo-glycyl-glycine (2.5. diacipipérazine) qui diminue à mesure que la matière brune augmente.

On retrouvera ultérieurement dans un Chapitre spécial consacré à la *Marche de la réaction peptidogène*, le développement de ces notions. Dans les 5 premières heures de séjour à 175° au sein de la glycérine, l'eau de dissolution s'échappe progressivement, mais le mélange se colore à peine et le glyocolle ne disparaît que pour une fraction de 35 pour 100, en donnant naissance à de la cyclo-glycyl-glycine. Après la cinquième heure, alors que le départ de l'eau de dissolution paraît complet, la proportion du glyocolle restée libre baisse brusquement, jusqu'à tomber en une demi-heure de 65 à 17 pour 100 de la quantité primitive; et au moment même où se produit la chute brusque du glyocolle, se développe aussi brusquement la coloration brune du mélange.

A ce moment aussi, les deux courbes qui représentent l'azote total et le glyocolle total (y compris celui qui se retrouve sous forme d'anhydrides) se séparent brusquement, révélant l'apparition d'un dérivé *azoté* du glyocolle autre que les anhydrides. La matière brune doit donc être une substance azotée. Mais le fait que le glyocolle initial peut baisser de 35 pour 100 de sa valeur sans produire de la matière brune et qu'au contraire celle-ci ne s'accroît qu'après la disparition presque complète du glyocolle, montre que la matière brune n'est pas un dérivé de transformation directe du glyocolle : il existe un intermédiaire. Enfin le fait que les produits (matière brune) autres que les anhydrides atteignent d'emblée 10 pour 100 du glyocolle initial, rapproché de l'abondance de la cyclo-glycyl-glycine par rapport à la triglycyl-glycine (peu abondante), donne à penser que cet intermédiaire doit être la cyclo-glycyl-glycine (2.5.diacipipérazine) elle-même.

La matière brune est une substance azotée dérivant de la cyclo-glycyl-glycine.

La matière brune ne se forme pas par oxydation. — Par quel genre de réaction la matière brune peut-elle dériver de la cyclo-glycyl-glycine ? La première idée qui se présente à l'esprit est celle d'une oxydation, la réaction se passant au contact de l'air. Cependant je me suis trouvé mis en défiance par ce fait que la coloration brune débute indistinctement et également dans toute l'épaisseur du mélange, et non par la surface, ce qui serait plus conforme à l'hypothèse de l'oxydation.

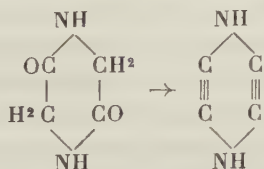
J'ai donc répété la réaction en soustrayant les produits à l'action de l'air, au moyen d'un courant d'azote ou d'hydrogène. L'expérience était réalisée dans de petits barboteurs spécialement construits, de forme haute et étroite, presque entièrement remplis par la solution

aqueuse de glycolle et de glycérine, et placés dans l'étuve à 175°. Les tubes en verre soudés pour l'adduction et l'abduction du gaz avaient la longueur voulue pour sortir par l'ouverture supérieure de l'étuve; le tube adducteur plongeait dans le liquide jusqu'à un niveau tel que son ouverture émergeât de la masse au moment où toute l'eau serait chassée, c'est-à-dire où le mélange aurait une consistance épaisse.

Après que le gaz (azote ou hydrogène) a passé bulle à bulle dans le mélange aqueux pendant une demi-heure, on commence à chauffer progressivement l'étuve, qui atteint 175° au bout d'une heure environ. L'eau de dissolution se vaporise alors et, en s'échappant, achève de purger l'atmosphère du vase des dernières traces d'air, en admettant que le courant gazeux ne les ait pas entièrement balayées. Malgré cela, dès que l'eau est complètement éliminée, *le mélange glycérimé brunit rapidement en présence de l'azote ou de l'hydrogène, exactement comme en présence de l'air*. Il est impossible, même à un œil exercé, de remarquer aucune différence d'allure entre les trois réactions.

La formation de la matière brune azotée, aux dépens de la cyclo-glycyl-glycine, ne résulte donc pas d'un phénomène d'oxydation.

Le phénomène qui, après l'oxydation, semble le plus plausible, est celui de la déshydratation. Une réaction de ce genre devrait conduire à une substance cyclique très riche en carbone et en azote :



Mais je n'entends émettre, pour l'instant, aucune affir-

mation sur la constitution du corps brun, dont je me réserve de poursuivre l'étude.

Réactions d'alcaloïde dans les solutions brunes. — En étudiant les homologues du glycolle, j'ai constaté que le chauffage à 170°, au sein de la glycérine, des aminoacides tels que l'alanine, la valine, la leucine, détermine la production, à côté des cyclo-glycyl-glycines correspondantes et des amines simples (éthylamine, isoamylamine, etc.), d'une petite quantité de bases plus complexes, offrant les réactions de précipitation des alcaloïdes cycliques, et qui sont peut-être des bases pyraziques ou hydropyraziques nées à partir des cyclo-glycyl-glycines (dikétopipérazines) par un processus de déshydratation.

Après avoir fait cette constatation dans le cas des aminoacides homologues du glycolle, j'ai pensé qu'on en ferait sans doute une semblable dans le cas du glycolle lui-même, et cela d'autant mieux que, pendant le chauffage du glycolle au sein de la glycérine, on observe le dégagement, non seulement d'un peu d'ammoniaque, mais aussi de vapeurs à odeur pyridoïde très nette et assez intense.


J'ai étudié d'abord cinq ou six échantillons de glycérines résiduelles dont on avait extrait, par précipitation alcoolique et cristallisation, la cyclo-polyglycyl-glycine, la triglycyl-glycine et la cyclo-glycyl-glycine, et dont l'alcool avait ensuite été chassé par distillation. Ces glycérines résiduelles étaient de coloration jaune orangé, généralement peu intense, avec fluorescence verte. Malgré les pertes par volatilité qui avaient pu se produire au cours des manipulations et notamment lors de la distillation de l'alcool, ces glycérines montraient encore une réaction légèrement alcaline au tournesol. Mis en solution dans plusieurs fois leur volume d'eau, puis traités par les réactifs des alcaloïdes, ces résidus ne donnaient pas de

précipitation nette avec l'acide picrique, le réactif de Bouchardat (iode en solution dans KI), et celui de Tanret (iodomercurate de potassium). Mais ils montraient en général des traces bien reconnaissables avec les réactifs de Brücke et de Valser (iodomercurate de potassium), et l'iodure de cadmium et de potassium; ils fournissaient une précipitation notable avec le réactif de Dragendorff (iodobismuthate de potassium), abondante avec l'acide phosphotungstique et l'acide silicotungstique. Ces deux derniers précipitants dépouillaient le liquide de sa matière orangée, sans que je veuille affirmer encore d'une façon définitive qu'il y ait identité complète (et non simple superposition) entre la matière colorante et la matière à caractère alcaloïdique.

D'autre part, j'ai étudié des échantillons débarrassés de glycérine et remis en solution aqueuse, de coloration brune aussi foncée que celle d'une infusion de café. Certains de ces échantillons étaient même si riches en matière brune que l'eau était impuissante à la dissoudre en totalité, et en laissait un excès en suspension : l'addition de quelques gouttes d'un acide minéral dissolvait instantanément cet excès et fournissait un liquide limpide. Or ces solutions brunes ne précipitaient ni par l'acide picrique, ni par l'iode en solution iodurée, ni par l'iodure de cadmium et de potassium, ni par l'iodomercurate de potassium (sauf peut-être le réactif de Brücke, peu abondamment d'ailleurs). En revanche elles donnaient un précipité très important par le réactif de Dragendorff (iodobismuthate de potassium), énorme par les acides phosphotungstique et silicoduoécitungstique. Le silicotungstate précipité forme une masse épaisse de couleur chocolat, tandis que le liquide surnageant est presque totalement décoloré. La matière brune précipite donc massivement par l'acide silicotungstique, comme le ferait un alcaloïde, et il semble bien que le caractère basique et la coloration

appartiennent à une seule et même substance; je me réserve d'approfondir ultérieurement l'étude de cette question ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ En terminant ce Mémoire, je me fais un très agréable devoir d'exprimer à M. E. Murlay toute ma reconnaissance pour le concours très précieux qu'il a bien voulu me prêter, avec autant de science et d'habileté que de dévouement, dans mes recherches sur les acides aminés et leurs produits de condensation.



DATE DUE

GAYLORD			PRINTED IN U.S.A.



3 8198 301 73

UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO

